

Besancon 1977

NUMÉRO D'ORDRE : 113

# THESE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

PAR JEANINE BONAMY

POUR OBTENIR LE GRADE DE  
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

POTENTIEL INTERMOLECULAIRE ET FORME DES BANDES INFRAROUGE  
ET RAMAN EN PHASE GAZEUSE

THÈSE SOUTENUE LE 26 MARS 1977 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. L. GALATRY PRÉSIDENT

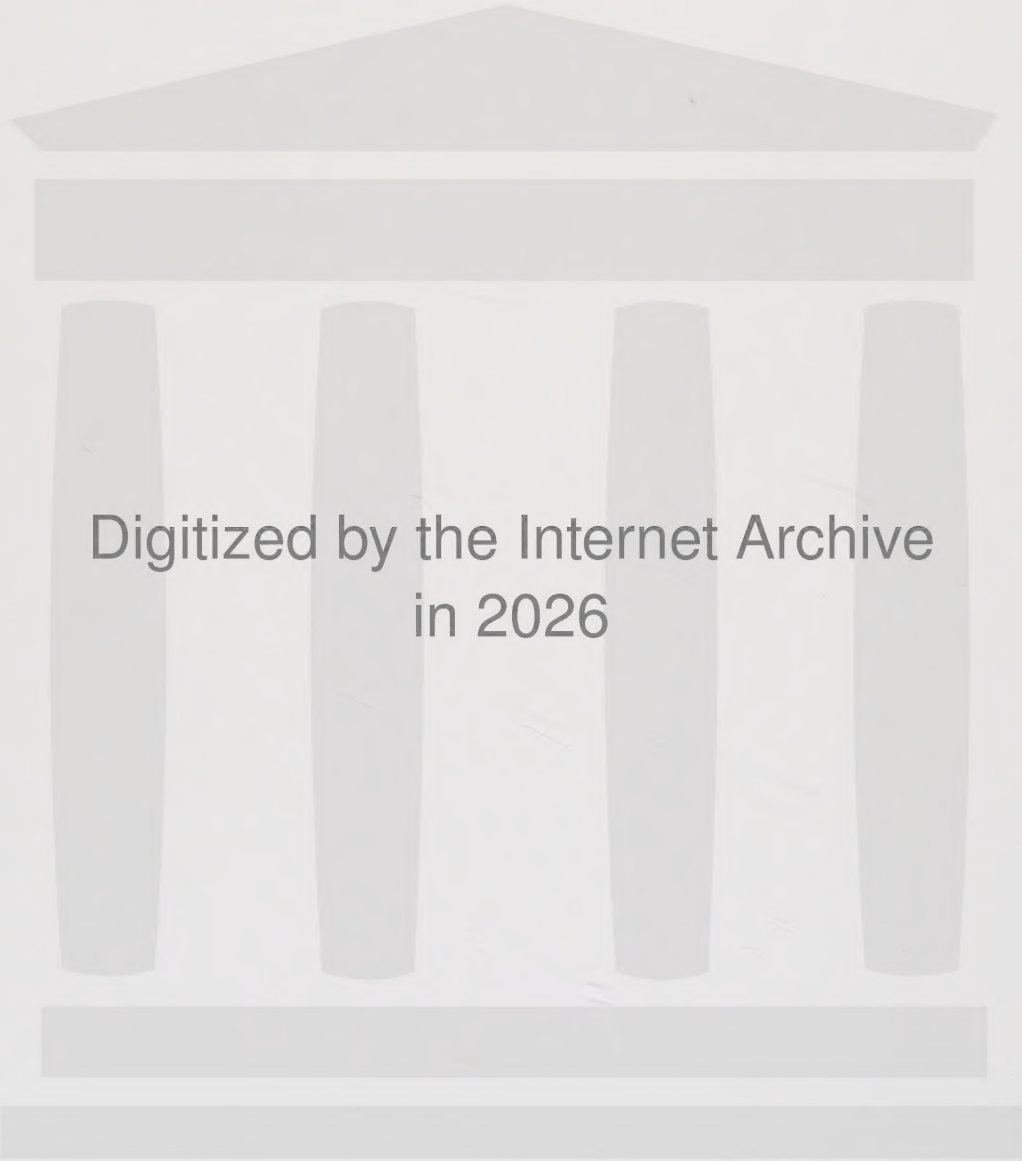
M. G. AMAT

M. D. GAUTIER

M. M. GIRAUD EXAMINATEURS

M. P. LALLEMAND

M. D. ROBERT



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546611\\_0007](https://archive.org/details/IA41546611_0007)





# THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES DE  
L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

pour obtenir le

**GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES**

par

**JEANINE BONAMY**

## **POTENTIEL INTERMOLÉCULAIRE ET FORME DES BANDES INFRAROUGE ET RAMAN EN PHASE GAZEUSE**

Soutenue le 26 Mars 1977 devant la Commission d'Examen :

MM. L. GALATRY, Professeur à l'Université de Besançon

Président

G. AMAT, Professeur à l'Université de Paris VI

D. GAUTIER, Maître de Recherche au C.N.R.S.

M. GIRAUD, Maître de Conférences à l'Université de  
Provence

P. LALLEMAND, Directeur de Recherche au C.N.R.S.

D. ROBERT, Professeur à l'Université de Besançon

} Examineurs

THESE

PAR

M. J. VAN DER WOUDE

LECTURE DE PHYSIQUE

PAR

LECTURE DE PHYSIQUE

LECTURE



POTENTIEL INTERMÉDIAIRE ET FORME  
DES BANDES IMPRIMÉES ET REMPLI  
EN PHASE BASÉE

LECTURE

LECTURE DE PHYSIQUE

LECTURE

LECTURE DE PHYSIQUE

LECTURE DE PHYSIQUE

LECTURE DE PHYSIQUE

LECTURE DE PHYSIQUE

LECTURE

LECTURE DE PHYSIQUE

LECTURE DE PHYSIQUE

Président : Monsieur LÉVÊQUE Pierre

FACULTE DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

DOYEN

Mr GALATRY Louis  
Professeur : Physique Moléculaire

ASSESEUR

Mr BLAISON Jean : Géologie  
Maître-Assistant

PROFESSEURS

Mrs CHATELET François : Mathématiques  
MESNAGE Pierre : Chronométrie  
PERROT Roger : Chimie Générale  
PLUVINAGE Philippe : Physique Théorique  
CHALEAT Raymond : Mécanique Appliquée  
BERNARD Jean : Chimie Physique  
RIPPLINGER Jean : Physiologie Animale  
GREMILLARD Jean : Mathématiques  
VIÉNOT Jean-Charles : Physique Gle Optique  
THIEBAUT Jean : Pétrographie-Minéralogie  
GOMOT Lucien : Zoologie et Embryologie  
PARIZET Jean : Mathématiques  
THEOBALD Jean-Gérard : Spectroscopie Hertzienn  
CERUTTI Ernest : Chimie Appliquée  
DEVIN Claude : Chimie 1er cycle  
CAPODANNO Pierre : Mécanique Théorique  
BANTEGNIE Robert : Mathématiques  
ROBERT Daniel : Physique Moléculaire  
ROBERT Jacques : Mathématiques I  
CHAUVE Pierre : Géologie-Minéralogie  
RANGHEARD Yves : Géologie  
BIDAULT Michel : Taxonomie Expérimentale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mrs POTIER Robert : Physique des Solides  
REAL Pierre : Ecologie Animale  
GOUARNE René : Mathématiques  
MERIGOUX Henri : Cristallographie et  
Synthèses minérales  
OLIVIER Marcel : Electronique Quantique  
MONTAGNER Hubert : Psychophysiologie  
BULABOIS Jean : Physique Gle Optique  
GAUDEMER Yves : Biochimie  
LAUDE Bernard : Chimie Organique  
MIELLOU Jean-Claude : Analyse Numérique  
ROBERT Guy : Electrochimie

DOYENS HONORAIRES

Mrs GLANGEAUD, JACQUEMAIN, CHATELET,  
THIEBAUT

PROFESSEURS HONORAIRES

Mrs BAILLAUD, DUFFIEUX, THIRY, TRILLAT,  
UEBERSFELD, VINCENSINI, TRONCHET,  
THEOBALD N., QUANTIN

MAITRE DE CONFERENCES HONORAIRE

Mr GRANIER

MAITRES DE CONFERENCES

Mrs DUBOUCHET Jacques : Botanique  
WEIL Michel : Mathématiques  
HAYLI Avram : Astronomie  
BROQUET Paul : Géologie  
GRAS Georges : Mathématiques  
TREHEL Michel : Informatique  
MILLET Bernard : Botanique  
BENILAN Philippe : Mathématiques  
COUGNARD Jean : Mathématiques  
LACOSTE Alain : Biologie  
Physiologie Végétale

RESPONSABLE DES SERVICES ADMINISTRATIFS

Mr RUNGE Jean-Marie



*La nature déploie la même splendeur  
sans limites dans l'Atome ou dans la  
Nébuleuse et tout moyen nouveau de  
connaissance la montre plus vaste et  
diverse, plus féconde, plus imprévue,  
plus belle, plus riche d'insondable  
immensité.*

*Jean PERRIN*

*"Les Atomes" (1913).*







à Lionel,  
qui a été pour moi d'un soutien  
constant tout au long de ce travail

à Rodolphe, Gildas et Marine.



mes plus vifs remerciements vont à

Monsieur le Professeur L. GALATRY

pour son accueil dans le Laboratoire de Physique Moléculaire de Besançon et pour l'attention bienveillante qu'il a toujours portée à mon travail,

Monsieur le Professeur D. ROBERT

mon Directeur de Thèse, qui m'a donné l'exemple du courage et de la ténacité. Son aide efficace tout au long de ce travail m'a été des plus précieuses,

Monsieur G. AMAT, Professeur à l'Université de Paris VI

et

Monsieur P. LALLEMAND, Directeur de Recherche au C.N.R.S.

pour avoir accepté d'examiner mon travail et honoré de leur présence le jury de ma thèse,

Monsieur D. GAUTIER, Maître de Recherche au C.N.R.S.

pour les conseils qu'il m'a prodigués dans le domaine astrophysique et pour les facilités de calcul qu'il m'a procurées,

Monsieur M. GIRAUD, Maître de Conférences à l'Université de Provence

pour les fructueuses discussions que nous avons eues, et pour l'attention amicale qu'il m'a toujours témoignée,

ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, en particulier à Madame A.M. CORDIER qui s'est acquittée avec beaucoup de compétence de la tâche de dactylographie de ce manuscrit, à Monsieur P. SPITERI qui m'a guidée dans l'élaboration des programmes de calcul, et à mes amis du Laboratoire de Physique Moléculaire.



# TABLE DES MATIÈRES

|                                                                 | pages |
|-----------------------------------------------------------------|-------|
| PREMIER CHAPITRE "Les approximations de Born-Oppenheimer"       | 1     |
|                                                                 |       |
| 1-1. Présentation de la théorie                                 | 9     |
| 1-2. Forme des raies spectrales                                 | 15    |
| 1-3. Application aux spectres infrarouge et Raman               | 29    |
| 1-4. Technique de calcul                                        | 47    |
| Références relatives au 1 <sup>er</sup> chapitre                | 57    |
|                                                                 |       |
| DEUXIÈME CHAPITRE "Les potentiels intermoléculaires"            |       |
| 11-1. Le potentiel atome-atome                                  | 65    |
| 11-2. Le potentiel de dispersion                                | 79    |
| 11-2.1. Formulation générale                                    | 82    |
| 11-2.2. Énergie de dispersion entre deux molécules              |       |
| linéaires                                                       | 94    |
| 11-2.3. Énergie de dispersion entre une moléc. et un atome      |       |
| symétrique ( $\text{NH}_3$ ) et un atome (He)                   | 98    |
| Références relatives au 2 <sup>ème</sup> chapitre               | 105   |
|                                                                 |       |
| TROISIÈME CHAPITRE "Des applications d'intérêt astrophysique"   |       |
| III-1. Mécanisme d'élargissement des raies de rotation et d'in- |       |
| version de l'ammoniac                                           | 111   |
| III-1.1. Formulation générale                                   | 115   |
| III-1.2. Élargissement des raies de rotation et d'inver-        |       |
| sion de l'ammoniac                                              | 121   |

|                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1 - Introduction .....                                                                                                        | 121 |
| 2 - La molécule $NH_3$ est perturbée par un atome .                                                                           | 121 |
| 3 - La molécule $NH_3$ est perturbée par des mo-<br>lécules non polaires .....                                                | 149 |
| III-2. Le potentiel "atome-atome" dans le calcul des largeurs<br>de raies de l'oxyde de carbone .....                         | 157 |
| III-2.1. Formulation théorique .....                                                                                          | 161 |
| III-2.2. Résultats et discussion .....                                                                                        | 167 |
| III-3. Les effets de recouvrement et de rétrécissement dynamique<br>dans la branche Q Raman isotrope de l'hydrogène deutéré . | 179 |
| III-3.1. Formulation théorique .....                                                                                          | 183 |
| 1 - La branche Q Raman isotrope de HD .....                                                                                   | 184 |
| 2 - Le potentiel intermoléculaire .....                                                                                       | 184 |
| III-3.2. Résultats et discussion .....                                                                                        | 188 |
| 1 - Présentation des résultats expérimentaux ...                                                                              | 188 |
| 2 - Calculs à basse densité : largeurs et dépla-<br>cements des raies .....                                                   | 189 |
| 3 - Calculs à haute densité : profil résultant .                                                                              | 195 |
| 4 - Discussion des travaux antérieurs.                                                                                        |     |
| Conclusion .....                                                                                                              | 197 |
| Références relatives au 3 <sup>ème</sup> chapitre .....                                                                       | 207 |
| CONCLUSION .....                                                                                                              | 211 |

## APPENDICES

APPENDICE A1 : Conséquences de l'isotropie de l'opérateur :

$$\langle \hat{U}^{-1}(t) \rangle_B \dots\dots\dots \text{III}$$

APPENDICE A2 : Calcul des éléments de matrice :

$$((\langle v_f j_f'' v_i j_i'' | \hat{R} \rangle_B | v_f j_f' v_i j_i' )) \dots\dots\dots \text{V}$$

APPENDICE A3 : Calcul de l'intégrale :

$$A(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt_0 \int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{i\omega_1 t'} e^{-i\omega_2 t''} f(|t'-t_0|) f(t''-t_0). \text{VII}$$

|                                                                                                                                                            |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| APPENDICE C1 : <i>Les niveaux d'énergie de l'ammoniac</i> .....                                                                                            | XIV  |
| APPENDICE C2 : <i>Expression du potentiel intermoléculaire pour la<br/>molécule NH<sub>3</sub>. Contributions à la fonction d'in-<br/>terruption</i> ..... | XVII |
| APPENDICE C3 : <i>Les largeurs des raies de NH<sub>3</sub> perturbé par He</i> ...                                                                         | XXI  |
| APPENDICE C4 : <i>Détail des calculs relatifs aux interactions<br/>CO-CO, CO-N<sub>2</sub>, CO-O<sub>2</sub> et CO-NO</i> .....                            | XXVI |
| Références relatives aux Appendices .....                                                                                                                  | XL I |



## I N T R O D U C T I O N



Ce travail est consacré à la détermination de la forme des bandes spectrales Infrarouge et Raman, en phase gazeuse, à partir de la seule connaissance des interactions moléculaires, dans une large gamme de densités permettant même l'obtention de spectres non résolus.

A faible densité, il est bien connu que la théorie des chocs conduit à une forme lorentzienne des raies isolées. En revanche, lorsque la densité devient suffisante pour permettre un recouvrement de ces raies, le profil résultant ne peut plus être décrit par une superposition de composantes lorentziennes car des effets interférentiels se produisent entre les raies adjacentes. Parmi les nombreux travaux théoriques dans ce domaine, nous citerons par ordre chronologique les études de BARANGER, KOLB et GRIEM, FANO et BEN-REUVEN, qui reposent toutes sur la théorie d'impact. Les chocs sont supposés alors se produire pendant des intervalles de temps de durée négligeable et la forme du spectre peut être déduite à partir d'une matrice de relaxation caractérisée par un jeu de paramètres moléculaires. Les éléments diagonaux de cette matrice décrivent les largeurs et les déplacements des raies supposées isolées et éléments non diagonaux introduisent des effets de non-additivité liés au "recouvrement" de ces raies. Toutefois la majeure partie des applications actuelles de cette théorie est relative au cas de faibles recouvrements et leur extension au cas de forts recouvrements est délicate et de plus, ainsi qu'il sera montré dans ce travail, l'hypothèse d'impact n'est plus adaptée au calcul des termes de non-additivité lorsque le domaine spectral de fréquences considéré devient supérieur à l'inverse de la durée des chocs.

Par ailleurs, ALEKSEEV et SOBELMAN ont récemment proposé une méthode équivalente permettant de traiter plus aisément le cas des forts recouvrements grâce à l'établissement d'une équation différentielle pour les éléments de matrice non diagonaux de l'opérateur d'évolution. Notons cependant que le travail de ces auteurs repose toujours sur la théorie d'impact et reste formel. Nous avons choisi cette méthode comme point de départ de notre étude en nous affranchissant

de l'hypothèse d'impact, trop restrictive dans certains cas, et en développant le formalisme de façon à pouvoir atteindre numériquement toutes les situations physiques à partir de la seule connaissance des potentiels intermoléculaires et ceci, quel que soit l'importance des recouvrements entre les raies.

Dans le premier chapitre, nous présentons les bases théoriques de notre étude, laquelle est limitée au second ordre de l'énergie potentielle d'interaction dans l'expression de l'opérateur d'évolution décrivant l'état de la molécule spectroscopiquement active en interaction avec les autres molécules. Toutefois, contrairement à tous les travaux antérieurs que nous venons de citer, nous avons utilisé l'hypothèse de "modulation rapide" qui est, comme nous le verrons par la suite, beaucoup plus adaptée que l'hypothèse d'impact pour décrire les effets de recouvrement lorsque les écarts de fréquences mis en jeu sont supérieurs à l'inverse de la durée des chocs. Notons dès à présent que les deux hypothèses conduisent à des résultats identiques pour les raies isolées. Nous avons également introduit dans le formalisme les degrés de liberté de vibration et, en conséquence, la possibilité de décrire les effets liés aux mouvements vibrationnels. Une autre amélioration par rapport aux travaux antérieurs réside dans l'utilisation d'un modèle de trajectoire beaucoup plus réaliste pour les collisions à courte distance qui n'entache plus la crédibilité des calculs de largeurs de raies.

Le deuxième chapitre de notre travail est consacré à une étude approfondie des potentiels intermoléculaires. Nous avons introduit et discuté, en particulier, le rôle des forces répulsives à courte distance. Une nouvelle description du potentiel, calquée sur les études antérieures dans les domaines solide et liquide, pour laquelle les paramètres moléculaires ont été déterminés indépendamment, a été proposée pour le cas des gaz. Ce potentiel dit "atome-atome", permet de décrire de manière plus satisfaisante la dépendance angulaire des forces à courte distance de façon à introduire notamment leurs effets dans les transitions induites par collisions (tout au moins pour les ordres les plus bas des harmoniques sphériques). Un calcul de l'énergie de dispersion entre deux molécules linéaires d'une part, puis entre une molécule toupie symétrique et un atome d'autre part a été réalisé pour permettre d'effectuer ensuite les applications présentées au troisième chapitre.

Le troisième chapitre comporte en effet trois applications physiques de la théorie proposée permettant d'illustrer les points théoriques essentiels analysés dans l'étude qui précède. Ainsi du point de vue spectroscopique, la molécule d'ammoniac permet de mettre en évidence le rôle des transitions  $\Delta k \neq 0$  dans les mécanismes d'élargissement, lesquelles peuvent même devenir essentielles pour les raies de rotation pure. Ce fait est tout à fait inhabituel en spectroscopie. En ce qui concerne la molécule d'oxyde de carbone, les calculs théoriques effectués antérieurement prenaient en considération des effets électrostatiques d'ordre très élevé (jusqu'au terme hexadécapole-hexadécapole) sans toutefois obtenir une cohérence effective avec les données expérimentales pour les raies de vibration-rotation de grands nombres quantiques rotationnels. Nous avons donc cherché à rendre compte du comportement à  $|m|$  élevé, tant pour CO autoperturbé que perturbé par  $N_2$ , NO et  $O_2$ , par l'introduction du modèle "atome-atome" qui permet de décrire les effets des forces répulsives à courte distance, sans toutefois en faire un calcul *a priori*. Enfin, la branche Q Raman isotrope de l'hydrogène deutéré présente à haute densité un fort effet de rétrécissement dynamique (de plusieurs ordres de grandeur). La nature d'un tel effet est bien connue de façon qualitative et résulte de la coalescence des niveaux rotationnels adjacents lorsque la densité est suffisamment élevée. Une étude quantitative de ce phénomène, basée sur la seule connaissance des interactions moléculaires, a été réalisée pour la première fois dans ce travail et fait l'objet de notre dernier chapitre.

On notera enfin que si l'analyse des mécanismes moléculaires intervenant dans les collisions en phase gazeuse constitue l'un des buts principaux de ce travail, nous avons cependant choisi la nature de ces molécules en fonction de leur intérêt astrophysique. En particulier, l'existence de traces d'ammoniac sur Jupiter et Saturne et les études entreprises par le Groupe Planètes de l'Observatoire de Paris-Meudon sur le spectre infrarouge et millimétrique de Jupiter ont stimulé nos recherches en ce sens. Par ailleurs, il faut souligner que les effets de recouvrement des raies ont suscité récemment un intérêt nouveau parmi les astrophysiciens

dans le cadre de la mesure de l'absorption dans les ailes lointaines de raies (notamment dans le domaine millimétrique pour la molécule d'oxygène) et que nous envisageons d'appliquer nos résultats à de tels problèmes. Entre autres applications futures de ce travail nous mentionnerons également le rôle des mécanismes vibrationnels élastiques dans le cadre du rétrécissement dynamique des bandes Raman isotropes dans des situations physiques où celui-ci pourrait devenir prédominant ainsi que le calcul des bandes Raman anisotropes et infrarouge lorsque les effets de recouvrement deviennent notables, en portant une attention spéciale sur le rôle conjoint de la température.

## PREMIER CHAPITRE

*"Nos hypothèses de travail"*



## I-1. PRESENTATION DE LA THEORIE



Le but de ce travail est d'étudier les interactions moléculaires au sein d'un milieu gazeux à partir de l'étude du profil des raies d'absorption et de diffusion. Pour effectuer cette étude, on dispose de sondes qui ne modifient pas le milieu. En particulier, deux méthodes d'optique linéaire communément utilisées sont l'absorption infrarouge et plus récemment, depuis le développement des sources laser, la diffusion Raman. Une méthode plus récente, qui est la diffusion inélastique des neutrons lents, donne des renseignements complémentaires sur les mouvements moléculaires au sein de la matière.

Soit un système matériel d'hamiltonien  $H_M$ . La théorie de la réponse linéaire donne pour expression du coefficient d'absorption par unité de longueur de matière traversée et pour un rayonnement incident de fréquence  $\omega$  et de vecteur polarisation  $\vec{e}_{q_{po}}$  :

$$\sigma_a(\vec{q}_{po}, \omega) = \frac{2\pi\omega}{\hbar c} \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle (\vec{e}_{q_{po}} \cdot \vec{\mu}(0)), (\vec{e}_{q_{po}} \cdot \vec{\mu}(t)) \rangle \quad (I.1.1)$$

qui est la transformée de Fourier temporelle de la valeur moyenne du commutateur du moment dipolaire pris aux instants 0 et t. Le fait qu'il apparaisse un commutateur provient de ce que l'absorption nette est la différence entre l'absorption et l'émission induite. On a choisi une représentation quantique du système matériel, en conséquence  $\vec{\mu}(t)$  est la représentation de Heisenberg de l'opérateur moment dipolaire  $\vec{\mu}$  de Schrödinger :

$$\vec{\mu}(t) = e^{i\hbar^{-1}H_M t} \vec{\mu} e^{-i\hbar^{-1}H_M t} \equiv e^{i\hbar^{-1}\hat{H}_M t} \vec{\mu} \quad (I.1.2)$$

où  $\hat{H}_M$  est l'opérateur défini dans l'espace de Liouville par  $\hat{H}_M = H_M I - I H_M$ ,  $I$  désignant ici l'opérateur unité. Les vecteurs de cet espace seront définis par :

$$|ab\rangle\rangle = |a\rangle\langle b| \quad . \quad (I.1.3)$$

La moyenne qui figure dans l'expression (I.1.1) ci-dessus est une moyenne quantique qui, pour un opérateur A, peut s'écrire : Trace  $\rho A$  où  $\rho$  est l'opé-

rateur densité attaché au système considéré. Cet opérateur en l'absence d'autre renseignement, est représenté sous forme d'une distribution canonique. Par ailleurs, l'équation (I.1.1) peut s'écrire de façon équivalente en explicitant les facteurs de population des différents niveaux :

$$\sigma_a(\vec{q}_{po}, \omega) = \frac{2\pi}{\hbar c V} \omega (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \mu_z(0) \cdot \mu_z(t) \rangle \quad (I.1.4)$$

où  $\mu_z$  est la projection de  $\vec{\mu}$  dans la direction  $\vec{e}_{\vec{q}_{po}}$ . En infrarouge proche, les niveaux vibrationnels excités sont non peuplés dans les conditions normales, donc l'émission induite est négligeable. L'expression (I.1.4) peut alors s'écrire plus simplement :

$$\sigma_a(\vec{q}_{po}, \omega) = \frac{2\pi\omega}{\hbar c V} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \mu_z(0) \cdot \mu_z(t) \rangle \quad (I.1.5)$$

En ce qui concerne la diffusion indirecte de photons, il intervient maintenant, non plus la fréquence du photon incident, mais la différence des fréquences  $\omega = \omega_{q_0} - \omega_q$  des photons incident  $\omega_{q_0}$  et diffusé  $\omega_q$ . De plus, cet effet fait intervenir à la fois les vecteurs polarisation du photon incident ( $\vec{e}_{\vec{q}_{po}}$ ) et du photon diffusé ( $\vec{e}_{\vec{q}_p}$ ). La section de diffusion indirecte par unité de volume s'écrit alors :

$$\sigma_{di}(\vec{q}_{po}, \vec{q}_p, \omega) = \frac{4}{c} \frac{\omega_q}{4} \frac{1}{2\pi V} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \times \langle (\vec{e}_{\vec{q}_{po}} \cdot \vec{\alpha}(0) \cdot \vec{e}_{\vec{q}_p}) (\vec{e}_{\vec{q}_{po}} \cdot \vec{\alpha}(t) \cdot \vec{e}_{\vec{q}_p}) \rangle \quad (I.1.6)$$

avec  $\vec{\alpha}(t) = e^{i\hbar^{-1}H_M t} \vec{\alpha} e^{-i\hbar^{-1}H_M t} \equiv e^{i\hbar^{-1}\hat{H}_M t} \vec{\alpha}$ .

Autrement dit, la diffusion indirecte de photons est décrite par la fonction de corrélation du tenseur de polarisabilité  $\vec{\alpha}$  du système matériel. On peut décomposer le tenseur de polarisabilité en une partie isotrope  $\bar{\alpha}$  et une partie

anisotrope  $\vec{\beta}$  telles que :

$$\vec{\alpha} = \frac{1}{3} \text{Tr}_{\text{Rot}} \vec{\alpha} + \vec{\beta} \equiv I \vec{\alpha} + \vec{\beta} \quad . \quad (\text{I.1.7})$$

Selon que le vecteur polarisation de l'onde diffusée  $\vec{e}_{\vec{q}_p}$  est parallèle ou perpendiculaire au vecteur polarisation de l'onde incidente  $\vec{e}_{\vec{q}_{po}}$ , on obtient les expressions suivantes des sections de collision isotrope et anisotrope respectivement :

$$\begin{aligned} \sigma_{d_i}(\vec{q}_{po}, \vec{q}_p, \omega)_{\text{isotrope}} &= \frac{4}{c} \frac{\omega_q}{4} \frac{1}{2\pi V} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \vec{\alpha}(0) \cdot \vec{\alpha}(t) \rangle \\ &= \sigma_{d_i//} - \frac{4}{3} \sigma_{d_i\downarrow} \end{aligned} \quad (\text{I.1.8})$$

et :

$$\begin{aligned} \sigma_{d_i}(\vec{q}_{po}, \vec{q}_p, \omega)_{\text{anisotrope}} &= \frac{4}{c} \frac{\omega_q}{4} \frac{1}{2\pi V} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \vec{\beta}(0) \cdot \vec{\beta}(t) \rangle \\ &= 10 \sigma_{d_i\downarrow} \quad , \end{aligned} \quad (\text{I.1.9})$$

les quantités  $\sigma_{d_i//}$  et  $\sigma_{d_i\downarrow}$  étant celles que l'on atteint expérimentalement, lesquelles sont attachées respectivement à la diffusion polarisée et dépolarisée.



## I-2. FORME DES RAIES SPECTRALES



On a vu dans le paragraphe précédent que, d'une manière générale, l'intensité spectrale absorbée (en infrarouge) ou diffusée (en Raman) est proportionnelle à la transformée de Fourier temporelle de la valeur moyenne de la fonction de corrélation d'un opérateur ( $\vec{\mu}$  ou  $\vec{\alpha}$  respectivement) caractérisant le couplage entre la matière et le rayonnement. En raison de la réversibilité par rapport au temps des équations d'évolution, cette fonction de corrélation est une fonction paire du temps et l'on obtient :

$$I(\omega) \propto \text{Re} \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \theta(0) \cdot \theta(t) \rangle \quad (\text{I.2.1})$$

où  $\theta$  désigne soit  $\vec{\mu} \cdot \vec{e}_{q_{po}}$ , soit  $\vec{e}_{q_{po}} \cdot \vec{\alpha} \cdot \vec{e}_{q_p}$  ( $\vec{e}_{q_{po}}$  et  $\vec{e}_{q_p}$  sont respectivement les vecteurs polarisation de l'onde incidente et de l'onde diffusée). Dans l'équation ci-dessus,  $\omega$  est la fréquence du photon incident (infrarouge) ou la différence entre les fréquences du photon incident et du photon diffusé (Raman).

Rappelons que  $\theta(t) = e^{i\hbar^{-1}\hat{H}_M t} \theta e^{-i\hbar^{-1}\hat{H}_M t}$  est la représentation de Heisenberg de l'opérateur  $\theta$ ,  $\hat{H}_M$  désignant l'hamiltonien total du système matériel considéré (ensemble des molécules). Le symbole  $\langle \quad \rangle$  désigne une moyenne quantique sur toutes les conditions initiales. La grandeur  $\theta$  dont on étudie la fonction de corrélation est jusqu'ici attachée au système matériel total :  $\theta = \sum_j \theta_j$ , où  $\theta_j$  est l'opérateur attaché à la  $j^{\text{ème}}$  molécule avec  $\theta_j = \theta_j^p + \theta_j^i$ .  $\theta_j^p$  est l'opérateur permanent de la molécule isolée et  $\theta_j^i$  est l'opérateur induit par la présence des autres molécules. On traitera ici uniquement le cas où les processus d'induction sont négligeables pour l'opérateur  $\theta$ . (par exemple  $\mu_{\text{ind}} \ll \mu_{\text{perm}}$ ). Alors la fonction de corrélation de  $\theta$  s'écrit :

$$\langle \theta(0) \cdot \theta(t) \rangle = \sum_j \langle \theta_j^p(0) \cdot \theta_j^p(t) \rangle + \sum_j \sum_{k \neq j} \langle \theta_j^p(0) \cdot \theta_k^p(t) \rangle.$$

On supposera encore que le milieu est suffisamment dilué pour que les corrélations entre deux molécules soient faibles par rapport aux autocorrélations

de chaque molécule. Alors  $\sum_j \langle \theta_j^p(0) \cdot \theta_j^p(t) \rangle = N_A \langle \theta(0) \cdot \theta(t) \rangle$ ,  $\theta$  étant maintenant l'opérateur permanent attaché à une molécule et  $N_A$  le nombre total de molécules actives dans le milieu matériel.

Par ailleurs l'hamiltonien  $H_M$  peut s'écrire :

$$H_M = H_A + H_B + V \quad (I.2.2)$$

Dans cette équation,  $H_A$  représente l'hamiltonien attaché à la molécule optiquement active (absorbante ou diffusante),  $H_B$  est l'hamiltonien du "bain thermique" ou "thermostat" c'est à dire des autres molécules, et  $V$  est l'énergie d'interaction entre la molécule active et le bain.

Compte tenu de l'hypothèse du "chaos moléculaire initial", qui suppose qu'il n'y a pas de corrélation à l'instant initial entre les variables quantiques relatives à la molécule A et celles relatives aux molécules du type B, la moyenne  $\langle \theta(0) \cdot \theta(t) \rangle$  apparaissant dans l'équation (I.2.1) peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \langle \theta(0) \cdot \theta(t) \rangle &= \text{Tr}_A \{ \rho_A \text{Tr}_B \{ \rho_B \theta e^{i\hbar^{-1} \hat{H}_M t} \theta \} \} \\ &\equiv \text{Tr}_A \{ \rho_A \langle \theta(0) \cdot \theta(t) \rangle_B \} \\ &= \text{Tr}_A \{ \rho_A \theta \langle \theta(t) \rangle_B \} \end{aligned} \quad (I.2.3)$$

Afin de faire réapparaître les états propres de la molécule active libre (régie par l'hamiltonien  $H_A$ ), on décompose  $H_M$  selon (I.2.2) et on a :

$$\begin{aligned} \theta(t) &= e^{i\hbar^{-1} \hat{H}_M t} \theta = \exp_0 \left\{ i\hbar^{-1} \int_0^t dt' e^{i\hbar^{-1} (\hat{H}_A + \hat{H}_B) t'} \frac{1}{V} e^{-i\hbar^{-1} (\hat{H}_A + \hat{H}_B) t'} \right\} \\ &\quad \times (e^{i\hbar^{-1} (\hat{H}_A + \hat{H}_B) t} \theta) \end{aligned} \quad (I.2.4)$$

où  $\exp_0$  désigne une exponentielle ordonnée de gauche à droite dans le temps.

L'opérateur  $e^{i\hbar^{-1}\hat{H}_B t}$  agissant sur  $\Theta$  redonne  $\Theta$  puisque  $\Theta$  ne dépend pas des coordonnées du bain. Il en résulte que :

$$\begin{aligned}\Theta(t) &= \exp_0 \left\{ i\hbar^{-1} \int_0^t dt' \hat{V}(t') \right\} e^{i\hbar^{-1}\hat{H}_A t} \Theta \\ &\equiv \hat{U}^{-1}(t) e^{i\hbar^{-1}\hat{H}_A t} \Theta\end{aligned}$$

avec :

$$\hat{V}(t') = e^{i\hbar^{-1}(\hat{H}_A + \hat{H}_B)t'} \hat{V} e^{-i\hbar^{-1}(\hat{H}_A + \hat{H}_B)t'} \quad (I.2.5)$$

Par suite, l'équation (I.2.3) s'écrit encore :

$$\langle \Theta(0), \Theta(t) \rangle = \text{Tr}_A \{ \rho_A \Theta \langle \hat{U}^{-1}(t) \rangle_B (e^{i\hbar^{-1}\hat{H}_A t} \Theta) \} \quad (I.2.6)$$

En développant cette expression sur la base des fonctions propres de  $H_A$ , on obtient enfin :

$$\langle \Theta(0), \Theta(t) \rangle = \sum_{f, i} \rho_i \Theta_{if} \langle \Theta_{fi}(t) \rangle_B, \quad (I.2.7)$$

$\rho_i$  étant le facteur de population de l'état  $i$  à l'instant initial.

Nous expliciterons maintenant la moyenne sur les degrés de liberté du bain (symbolisée par  $\langle \quad \rangle_B$ ), soit, compte tenu de la définition ci-dessus (éq. (I.1.3)) des vecteurs de l'espace de Liouville et des opérateurs correspondants (éq. (I.1.2)) :

$$\langle \Theta_{fi}(t) \rangle_B = \sum_{f', i'} ((f i | \langle \hat{U}^{-1}(t) \rangle_B | f' i')) e^{i\omega_{f', i'} t} \Theta_{f' i'} \quad (I.2.8)$$

Alors l'équation (I.2.1) de départ peut s'écrire :

$$I(\omega) \propto \text{Re} \sum_{\substack{f, i \\ f', i'}} \rho_i \Theta_{if} \Theta_{f' i'} \int_0^\infty dt e^{-i(\omega - \omega_{f', i'})t} ((f i | \langle \hat{U}^{-1}(t) \rangle_B | f' i')) \quad (I.2.9)$$

Le calcul de  $I(\omega)$ , c'est-à-dire de la forme des raies spectrales, se ramène donc à celui des éléments de matrice de l'opérateur  $\hat{U}^{-1}(t)_{\text{B}}$ , qui, on le rappelle, est défini par (éq. (I.2.5)) :

$$\hat{U}^{-1}(t)_{\text{B}} = \langle \exp_0 \{ i\hbar^{-1} \int_0^t dt' \hat{V}(t') \} \rangle_{\text{B}}$$

et, grâce au formalisme de Liouville, il est possible d'effectuer d'ores et déjà la moyenne sur le bain avant de prendre les éléments de matrice. Pour faire cette moyenne, la technique de calcul adoptée est le développement en moyenne "cumulants" ; on écrit formellement, selon la forme proposée par KUBO (1962) :

$$\hat{U}^{-1}(t)_{\text{B}} = \exp_0 \{ i\hbar^{-1} \int_0^t dt' \hat{V}(t') \}_{-1} \rangle_{\text{B}_C} \quad (\text{I.2.10})$$

les deux indices B et C signifient qu'il s'agit d'une moyenne "cumulants" sur le bain \*. Tout le problème est maintenant de prendre les éléments de matrice non diagonaux de  $\hat{U}^{-1}(t)_{\text{B}}$  (éq. (I.2.9)). Une méthode consisterait à appliquer le "linked cluster theorem" (ROBERT (1967)), mais cette méthode ne permet de ne considérer les recouvrements des raies que comme une perturbation traitée au même ordre que celui du développement en V (second ordre). Afin de décrire

---

\* On rappelle que :

$$\begin{aligned} \langle e^{i \int_0^t dt' \Omega(t')} \rangle &= \exp_0 \{ i \int_0^t dt' \langle \Omega(t') \rangle_C \\ &\quad - \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle \Omega(t'') \cdot \Omega(t') \rangle_C + \dots \} \end{aligned}$$

avec :

$$\langle \Omega(t') \rangle_C = \langle \Omega(t') \rangle$$

$$\langle \Omega(t'') \cdot \Omega(t') \rangle_C = \langle \Omega(t'') \cdot \Omega(t') \rangle - \langle \Omega(t'') \rangle \langle \Omega(t') \rangle$$

des situations physiques où ce recouvrement est quasi-total (cf. chapitre III) nous avons choisi d'adapter et de développer une nouvelle méthode, proposée par ALEKSEEV et SOBELMANN (1968), qui permet de traiter les termes de recouvrement à tous les ordres en établissant une équation différentielle pour les éléments de matrice non diagonaux de l'opérateur d'évolution figurant dans la relation (I.2.9).

Partant de l'équation (I.2.10), il s'agit donc, de façon équivalente, de calculer des éléments de matrice du type :

$$i\hbar^{-1} \int_0^t dt' \hat{V}(t') \\ ((f_i | \exp_0 \{e_0 - 1\}_{E_C} | f'_{i'}))$$

(cf. éq. (I.2.9)), ce qui conduit pour équation différentielle attachée à l'opérateur  $\langle \hat{U}^{-1}(t) \rangle_B$  :

$$\frac{d}{dt} ((f_i | \langle \hat{U}^{-1}(t) \rangle_B | f'_{i'})) = i\hbar^{-1} ((f_i | \langle \hat{U}^{-1}(t) \rangle_B \langle e_0 \hat{V}(t) \rangle_B | f'_{i'})) (I.2.11)$$

$$= i\hbar^{-1} \sum_{f''_{i''}} ((f_i | \langle \hat{U}^{-1}(t) \rangle_B | f''_{i''})) ((f''_{i''} | \langle e_0 \hat{V}(t) \rangle_B | f'_{i'})) (I.2.12)$$

Pour calculer  $I(\omega)$ , nous devons faire la transformée de Fourier temporelle de  $\langle \hat{U}^{-1}(t) \rangle_B$  à la fréquence  $\omega = \omega_{f'_{i'}, f_i}$  (éq. (I.2.9)). Dans ce but, nous effectuerons maintenant une transformation de l'équation (I.2.12) afin de faire apparaître les fréquences de transition ( $\omega_{f''_{i''}, f_i}$  et  $\omega_{f'_{i'}, f''_{i''}}$ ) de la molécule optiquement active.

On peut encore écrire l'équation (I.2.5) :

$$\hat{V}(t) = e^{i\hbar^{-1} \hat{H}_A t} \hat{V}(t)_B e^{-i\hbar^{-1} \hat{H}_A t} \quad (I.2.13)$$

$$\text{avec } \hat{V}(t)_B = e^{i\hbar^{-1} \hat{H}_B t} \hat{V}_e e^{-i\hbar^{-1} \hat{H}_B t}$$

En reportant (I.2.13) dans (I.2.12) on obtient :

$$\frac{d}{dt} ((f_i | \hat{U}^{-1}(t)_{>B} | f'_{i'})) = i\hbar^{-1} \sum_{f''_{i''}} ((f_i | \hat{U}^{-1}(t)_{>B} | f''_{i''})) e^{i(\omega_{f''_{i''}} - \omega_{f'_{i'}})t} ((f''_{i''} | e^{-i\hbar^{-1} \hat{H}_A t} e_0 \int_0^t dt' \hat{V}(t') e^{i\hbar^{-1} \hat{H}_A t'} \hat{V}(t)_{>B_C} | f'_{i'})) \quad (I.2.14)$$

En développant l'opérateur d'évolution  $\hat{U}^{-1}(t)$  en puissances de  $V$ , on a encore ;

$$\frac{d}{dt} ((f_i | \hat{U}^{-1}(t)_{>B} | f'_{i'})) = \sum_{f''_{i''}} ((f_i | \hat{U}^{-1}(t)_{>B} | f''_{i''})) e^{i(\omega_{f''_{i''}} - \omega_{f'_{i'}})t} \times \left[ i\hbar^{-1} ((f''_{i''} | \hat{V}(t)_{>B} | f'_{i'})) - \hbar^{-2} ((f''_{i''} | \int_0^t dt' e^{-i\hbar^{-1} \hat{H}_A (t-t')} (\hat{\Delta V}(t')_B e^{i\hbar^{-1} \hat{H}_A (t-t')} \hat{\Delta V}(t)_{>B} | f'_{i'})) \right] \quad (I.2.15)$$

avec  $\hat{\Delta V} = \hat{V} - \langle \hat{V} \rangle_B$

soit :

$$\frac{d}{dt} ((f_i | \hat{U}^{-1}(t)_{>B} | f'_{i'})) = \sum_{f''_{i''}} ((f_i | \hat{U}^{-1}(t)_{>B} | f''_{i''})) e^{i(\omega_{f''_{i''}} - \omega_{f'_{i'}})t} \times \left[ i\hbar^{-1} ((f''_{i''} | \hat{V}_{>B} | f'_{i'})) - \hbar^{-2} \int_0^t dt' e^{-i\omega_{f''_{i''}}(t-t')} \sum_{f'''_{i'''}} ((f''_{i''} | \hat{\Delta V}(t')_B | f'''_{i'''})) e^{i\omega_{f'''_{i'''}}(t-t')} ((f'''_{i'''} | \hat{\Delta V}(t)_{>B} | f'_{i'})) \right] \quad (I.2.16)$$

Revenons maintenant à l'équation (I.2.9). Il nous faut effectuer la transfor-

mée de Fourier suivante :

$$\int_0^{\infty} dt e^{-i(\omega - \omega_{f'i'})t} ((f'i' | \hat{U}^{-1}(t) >_B | f'i')) \equiv ((f'i' | \hat{U}^{-1}(\omega - \omega_{f'i'}) >_B | f'i')) \quad (I.2.17)$$

Effectuons cette transformée de Fourier sur l'équation (I.2.16). Il vient :

$$i(\omega - \omega_{f'i'})((f'i' | \hat{U}^{-1}(\omega - \omega_{f'i'}) >_B | f'i')) - \delta_{ff'} \delta_{ij'} =$$

$$\sum_{f''i''} \int_0^{\infty} dt e^{-i(\omega - \omega_{f''i''})t} ((f'i' | \hat{U}^{-1}(t) >_B | f''i'')) F_{f''i'', f'i'}(t) \quad (I.2.18)$$

Afin de pouvoir poursuivre le calcul, nous allons maintenant montrer que la fonction  $F_{f''i'', f'i'}(t)$  introduite ci-dessus ne dépend en fait pas du temps dans certaines conditions physiques (valables en particulier dans le cas des gaz) que nous préciserons. La propriété de stationnarité des processus moléculaires considérés fait que les termes du premier ordre  $\langle \hat{V} \rangle_B$  sont indépendants du temps et que le terme du second ordre

$$\sum_{f''i''} e^{i(\omega_{f''i''} - \omega_{f'i'}) (t-t')} ((f''i'' | \langle \hat{V}(t') \rangle_E | f''i'')) ((f''i'' | \hat{V}(t) >_B | f'i')),$$

qui n'est autre que la fonction de corrélation temporelle de l'interaction centrée  $\Delta \hat{V}$  ne dépend que de la différence  $\tau = t - t'$ , soit :

$$\begin{aligned} \psi_{f''i'', f'i'}(\tau) = & \sum_{f''i''} e^{i(\omega_{f''i''} - \omega_{f'i'})\tau} \\ & \times ((f''i'' | \langle \Delta \hat{V}(0) \rangle_B | f''i'')) ((f''i'' | \Delta \hat{V}(\tau) >_B | f'i')) \quad . \quad (I.2.19) \end{aligned}$$

L'équation (I.2.18) devient alors :

$$i(\omega - \omega_{f'i'})((fi|\hat{U}^{-1}(\omega - \omega_{f'i'})>_B|f'i')) - \delta_{ff'} \delta_{ii'} =$$

$$i\hbar^{-1} \sum_{f''i''} ((fi|\hat{U}^{-1}(\omega - \omega_{f''i''})>_B|f''i''))((f''i''|\hat{V}>_B|f'i'))$$

$$- \hbar^{-2} \sum_{f''i''} \int_0^\infty dt e^{-i(\omega - \omega_{f''i''})t} ((fi|\hat{U}^{-1}(t)>_B|f''i''))$$

$$\times \int_0^t d\tau \psi_{f''i'', f'i'}(\tau). \quad (I.2.20)$$

Nous supposerons maintenant que la fonction  $\psi_{f''i'', f'i'}(\tau)$  possède un temps de corrélation défini par :

$$(t_c)_{f''i'', f'i'} = \int_0^\infty \phi_{f''i'', f'i'}(\tau) d\tau$$

où :

$$\phi_{f''i'', f'i'}(\tau) = \frac{\psi_{f''i'', f'i'}(\tau)}{\psi_{f''i'', f'i'}(0)} \quad (I.2.21)$$

temps très inférieur à la durée de vie  $\Delta_{f''i'', f'i'}^{-1}$  de la valeur moyenne quadratique de l'interaction centrée pour le processus considéré, à savoir :

$$(t_c)_{f''i'', f'i'} < \Delta_{f''i'', f'i'}^{-1} \equiv \frac{1}{\sqrt{((f''i''|\Delta V^2(0)_B|f'i'))}} \quad (I.2.22)$$

Cette condition sera supposée remplie dans le cadre de ce travail puisqu'elle correspond à l'une des approximations fondamentales particulièrement adaptée à la phase gazeuse. Ceci revient en effet à supposer que la durée des

chocs  $((t_c)_{f''i'', f'i'})$  reste très petite devant les temps de relaxation caractéristiques du problème, lesquels déterminent le temps  $t$  d'intérêt physique à considérer. Il résulte de cette hypothèse dite de "modulation rapide" (KUBO (1962)) que la dépendance en temps du second membre de l'équation (I.2.20) peut être négligée, la borne  $t$  de l'intégrale pouvant alors être étendue à l'infini :

$$i(\omega - \omega_{f'i'}) ((f'i' | \hat{U}^{-1}(\omega - \omega_{f'i'}) >_B | f'i' )) - \delta_{ff'} \delta_{ii'} =$$

$$\sum_{f''i''} ((f'i' | \hat{U}^{-1}(\omega - \omega_{f''i''}) >_B | f''i'')) ((f''i'' | \hat{R} >_B | f'i' )) \quad (I.2.23)$$

avec :

$$((f''i'' | \hat{R} >_B | f'i' )) - i\hbar^{-1} ((f''i'' | \hat{V} >_B | f'i' ))$$

$$= \hbar^{-2} \int_0^\infty d\tau \sum_{f'''i'''} e^{i(\omega_{f'''i'''} - \omega_{f''i''})\tau} \times$$

$$\{ ((f''i'' | \hat{\Delta V}(0)_B | f'''i''')) ((f'''i''' | \hat{V}(\tau)_B >_B | f'i' )) \} \quad (I.2.24)$$

Rappelons que l'intensité du profil spectral observé est donnée par (cf. éq. (I.2.9) et (I.2.17)) :

$$I(\omega) \propto \text{Re} \sum_{\substack{f'i' \\ f''i''}} \rho_i \Theta_{if} \Theta_{f'i'} ((f'i' | \hat{U}^{-1}(\omega - \omega_{f'i'}) >_B | f'i' )) \quad (I.2.25)$$

Introduisons alors en analogie avec la méthode l'Alekseev et Sobelman la fonction :

$$F_{f'i'}(\omega) = \sum_{f'i'} \rho_i \Theta_{if} ((f'i' | \hat{U}^{-1}(\omega - \omega_{f'i'}) >_B | f'i' )) \quad (I.2.26)$$

et écrivons l'équation (I.2.23) sous la forme :

$$\sum_{f''i''} ((f'i'| \hat{U}^{-1}(\omega - \omega_{f''i''}) >_B | f''i'')) G_{f''i'', f'i'}(\omega) = \delta_{ii'} \delta_{ff'} \quad (I.2.27)$$

avec, par identification :

$$G_{f''i'', f'i'}(\omega) = i (\omega - \omega_{f'i'}) \delta_{f'f''} \delta_{i'i''} - ((f''i'' | \hat{R} >_B | f'i')) \quad (I.2.28)$$

Compte tenu de (I.2.26) et (I.2.27), on obtient alors :

$$\sum_{f''i''} F_{f''i''}(\omega) G_{f''i'', f'i'}(\omega) = \sum_{fi} \rho_i \Theta_{if} \delta_{ii'} \delta_{ff'} \quad (I.2.29)$$

La forme du profil spectral est alors maintenant calculable à partir de la connaissance de l'énergie d'interaction moléculaire puisqu'on se trouve en présence d'un système d'équations à résoudre, à savoir (cf. éq. (I.2.25), (I.2.28) et (I.2.29)) :

$$I(\omega) \propto \text{Re} \sum_{f'i'} \Theta_{f'i'} F_{f'i'}(\omega)$$

$$\sum_{f''i''} F_{f''i''}(\omega) G_{f''i'', f'i'}(\omega) = \sum_{fi} \rho_i \Theta_{if} \delta_{ii'} \delta_{ff'} \quad (I.2.30)$$

$$G_{f''i'', f'i'}(\omega) = i (\omega - \omega_{f'i'}) \delta_{f'f''} \delta_{i'i''} - ((f''i'' | \hat{R} >_B | f'i'))$$

Cette expression de la forme d'une bande (résolue *ou* non résolue en raies) tient donc explicitement compte des effets de non-additivité lors du recouvrement éventuel des raies. La méthode générale, issue du travail de Alekseev et Sobelman, a cependant été adaptée ici à une formulation destinée ultérieurement (voir paragraphe III.3 ), à un calcul *explicite* de la forme du profil

à partir de la seule connaissance de  $V$ . On généralisera ainsi la théorie d'Anderson-Tsao-Curnutte (pour l'absorption infrarouge) et celle de Fiutak-Van Kranendonk (pour la diffusion Raman) au cas d'une bande non résolue, et ceci au même ordre d'approximation du développement de la matrice  $S$  en puissance de  $V$  (second ordre), mais sans utiliser l'hypothèse d'impact. \*

Le calcul du spectre  $I(\omega)$  (cf. éq. (I.2.30)) se ramène donc à celui des éléments de matrice  $G_{f''j'',f'j'}(\omega)$ , soit encore à ceux de l'opérateur d'évolution  $\hat{R}$  définis par l'équation (I.2.24). Le membre de droite de cette dernière équation comporte en fait deux termes de nature différente. Le premier, imaginaire pur, n'est non nul que pour les éléments diagonaux, par suite de la moyenne sur le bain qui porte, en particulier, sur les orientations relatives de la molécule active par rapport au thermostat (TSAO-CURNUTTE (1962)). Il contribue au déplacement de la raie (supposée isolée) attachée à la transition optique  $i' \rightarrow f'$  et provient de la dépendance vibrationnelle de la partie isotrope du potentiel intermoléculaire. Le terme du second ordre est complexe. Il comporte lui-même deux contributions, l'une relative à la fonction de corrélation de l'énergie potentielle d'interaction  $V$ , l'autre proportionnelle au carré de termes du même type que ceux du premier ordre examinés ci-dessus. En conséquence, cette dernière contribution est d'origine purement vibrationnelle mais elle sera négligée dans la suite car elle possède une dépendance quadratique par rapport à la densité de molécules perturbatrices. En effet, dans les cas étudiés au cours de ce travail, les largeurs et les déplacements des raies ont une variation généralement linéaire avec la densité dans toutes les conditions physiques explorées

---

\* L'hypothèse d'impact suppose essentiellement que la durée moyenne des chocs binaires  $t_c$  est inférieure à tous les temps intervenant dans le problème. Elle implique donc en particulier une restriction sur le domaine spectral considéré en ce sens que  $\Delta\omega \ll t_c^{-1}$ . Cette restriction n'apparaît plus lorsque l'on utilise l'hypothèse de modulation rapide.

expérimentalement.

En ce qui concerne la contribution du second ordre en  $V$  retenue ici, nous examinerons successivement les termes diagonaux dans les états  $|f'i'')$  et non diagonaux dans les états  $|f'i'')$  et  $|f''i'')$ . Si les termes diagonaux étaient seuls considérés, l'équation (I.2.30) conduirait, après l'hypothèse de trajectoire rectiligne à vitesse constante dans l'explicitation de la moyenne sur le bain, à la théorie d'Anderson (ou de Fiutak et Van Kranendonk) de la forme lorentzienne des raies *isolées*. La largeur des raies étant directement reliée à la partie réelle de ces termes diagonaux, leur déplacement résultant à la fois de la dépendance vibrationnelle de la contribution du premier ordre en  $V$  (cf. supra) et de la partie imaginaire des termes non diagonaux du second ordre (BOULET (1976)). C'est donc l'existence des termes non diagonaux qui conduit aux effets de non-additivité lors du recouvrement des raies spectrales et que nous allons maintenant introduire dans un calcul effectif du profil de la *bande* résultante. Nous discuterons ensuite les différents mécanismes d'origine rotationnelle et vibrationnelle qui peuvent intervenir, notamment dans le cas du rétrécissement dynamique. Cet effet de rétrécissement de la bande est particulièrement important dans le cas du spectre Raman isotrope du gaz HD comprimé et nous calculerons *a priori*, pour la première fois à notre connaissance le profil résultant (BONAMY (1977)).

### I-3. APPLICATION AUX SPECTRES INFRAROUGE ET RAMAN



Les méthodes développées au paragraphe (I.2) vont à présent être appliquées à l'étude du profil des bandes d'absorption infrarouge et de celui des bandes de diffusion Raman (bande Q isotrope et bandes anisotropes) en phase gazeuse. Les degrés de liberté de translation seront décrits classiquement et ceux de rotation et de vibration quantiquement. A l'instant initial  $t = 0$ , l'état statistique du système moléculaire est représenté par la matrice densité :

$$\rho(0) = \rho_A(0) \cdot \rho_B(0) = e^{-\beta H_A} e^{-\beta H_B} \quad (\beta = \frac{1}{kT}).$$

$H_A = H_A^{\text{vib.rot.}}$  est l'hamiltonien de vibration-rotation de la molécule active supposée libre.

$H_B = H_B^{\text{vib.rot.}}$  est l'hamiltonien de vibration-rotation du bain thermique constitué par l'ensemble des molécules supposées libres et elles mêmes en interaction avec la molécule active par l'intermédiaire de  $V[R(t)]$ . Les vecteurs propres et valeurs propres de  $H_A^{\text{vib.rot.}}$  et  $H_B^{\text{vib.rot.}}$  seront désignés dans la suite par  $|v_i j_i m_i\rangle$  et  $E_{v_i j_i}$  et par  $|v_2 j_2 m_2\rangle$  et  $E_{v_2 j_2}$  respectivement.

La théorie que nous avons présentée au paragraphe (I.2) prend en compte les éléments non diagonaux de  $\langle \hat{U}^{-1}(t) \rangle_B$  par rapport aux nombres quantiques  $v, j$  et  $m$ . Toutefois, dans la suite, nous supposerons qu'il y a toujours diagonalité par rapport aux nombres quantiques  $v_f$  et  $v_i$  du fait de l'absence possible du recouvrement des bandes de vibration des molécules considérées. Les effets de non-additivité par recouvrement des bandes rotationnelles (soit  $j_i'(f) \neq j_i(f)$ ) seront traités complètement. De plus, on peut montrer, en utilisant la propriété d'isotropie de l'opérateur  $\langle \hat{U}^{-1}(t) \rangle_B$ , que les éléments de matrice non diagonaux par rapport aux nombres quantiques  $m$  (éq. (I.2.30)) sont indépendants de  $m$  dans les états  $|v_f j_f v_i j_i m\rangle$  définis par (FIUTAK-VAN KRANENDONK (1962), ROBERT (1975)) (cf. Appendice A<sub>1</sub>) :

$$|v_f j_f v_i j_i j m\rangle = \sum_{m_i m_f} (-1)^{m_i} C(j_f j_i j; m_f, -m_i, m) |v_f j_f m_f v_i j_i m_i\rangle \quad (I.3.1)$$

Le système (I.2.30) peut alors s'écrire dans ces nouveaux états :

$$I(\omega) \propto \text{Re} \sum_{\substack{v_f j_f' \\ v_i j_i'}} (v_f j_f' | | \Theta_j | | v_i j_i') F(\omega) v_f j_f' v_i j_i' \\ \sum_{j_f'' j_i''} F(\omega) v_f j_f'' v_i j_i'' ((v_f j_f'' v_i j_i'' | G(\omega) | v_f j_f' v_i j_i' j)) \\ = \rho_i (v_f j_f' | | \Theta_j | | v_i j_i') \quad (I.3.2)$$

$$((v_f j_f'' v_i j_i'' j | G(\omega) | v_f j_f' v_i j_i' j)) = i (\omega - \omega_{f,i'}) \delta_{j_f' j_f''} \delta_{j_i' j_i''}$$

$$- ((v_f j_f'' v_i j_i'' j | \hat{R}_B | v_f j_f' v_i j_i' j))$$

Dans le système d'équations (I.3.2), nous avons supposé la diagonalité en  $v$ , non seulement pour les transitions optiques, mais également pour les transitions induites par chocs. Cette hypothèse se justifie de la manière suivante : lorsque la molécule active est la seule à effectuer une transition qui connecte des états  $v$  différents (par exemple  $v_1' \neq v_1$  mais  $v_2' = v_2$ ), la grande valeur de  $\omega_{v_1' v_1}$  entraîne une quasi annulation des intégrales dépendant du temps (cf. éq. (I.2.24)), lesquelles possèdent toutes en effet un terme oscillant à la pulsation  $\omega \sim \omega_{v_1' v_1}$ . Par contre, dans le cas de collisions presque résonnantes ( $\omega_{v_1' v_1} \approx \omega_{v_2' v_2}$ ), le premier terme non nul est proportionnel à

la dérivée seconde mixte  $\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_1 \partial \xi_2}$  du potentiel intermoléculaire par rapport aux coordonnées vibrationnelles réduites des deux molécules considérées. Aussi ce terme peut-il être négligé devant les autres termes (du premier ordre et diagonaux dans les états  $v$ ) provenant, comme nous le verrons dans la suite, des diverses anharmonicités (électrique et mécanique) moléculaires.

Explicitons maintenant la quantité  $((f''i'' | \hat{R}_B | f'i'))$  (éq. (I.3.2)) que nous allons calculer de manière précise :

$$\begin{aligned}
 & ((v_f j_f'' v_i j_i'' | \hat{R}_B | v_f j_f' v_i j_i')) = \\
 & i\hbar^{-1} ((v_f j_f'' v_i j_i'' | \hat{V}_B | v_f j_f' v_i j_i')) \delta_{j_f' j_f''} \delta_{j_i' j_i''} \quad (I.3.3) \\
 & - \hbar^{-2} \sum_{j_f''', j_i'''} \int_0^\infty d\tau e^{i(\omega_{f''i''} - \omega_{f'''i''})\tau} \\
 & ((v_f j_f'' v_i j_i'' | \hat{V}(0)_B | v_f j_f''' v_i j_i''') ((v_f j_f''' v_i j_i''' | \hat{V}(\tau)_B | v_f j_f' v_i j_i'))
 \end{aligned}$$

Or, d'après la définition des éléments de matrice réduits intervenant dans l'éq. (I.3.3) on a (cf. éq. (I.3.1.)) :

$$\begin{aligned}
 & ((v_f j_f'' v_i j_i'' | \hat{R}_B | v_f j_f' v_i j_i')) = \\
 & i\hbar^{-1} \sum_{\substack{m_i' m_f' \\ m_i'' m_f'' \\ m'}} (-1)^{m_i' + m_i''} \delta_{mm'} C(j_f' j_i' j; m_f' - m_i' m) C(j_f' j_i' j; m_f'' - m_i'' m') \\
 & ((v_f j_f' m_f'' v_i j_i' m_i'' | \hat{V}_B | v_f j_f' m_f' v_i j_i' m_i')) \delta_{j_f' j_f''} \delta_{j_i' j_i''} \\
 & - \hbar^{-2} \sum_{\substack{j_f''', j_i''', \\ m_f''', m_i'''}} \int_0^\infty d\tau e^{i(\omega_{j_f'' j_i''} - \omega_{j_f''' j_i'''})\tau} \sum_{\substack{m_i' m_f' \\ m_i'' m_f'' \\ m'}} (-1)^{m_i' + m_i''} \delta_{mm'}
 \end{aligned}$$

$$C(j_f'' j_i'' j; m_f'' - m_i'' m') C(j_f' j_i' j; m_f' - m_i' m) \times$$

$$\left[ ((v_f j_f'' m_f'' v_i j_i'' m_i'' | \hat{V}(0)_B | v_f j_f' m_f' v_i j_i' m_i')) \right.$$

$$\left. ((v_f j_f'' m_f'' v_i j_i'' m_i'' | \hat{V}(\tau)_{B>B} | v_f j_f' m_f' v_i j_i' m_i')) \right] \quad (I, 3.4)$$

Il est maintenant possible d'exprimer les éléments de matrice de  $\hat{V}(t)_B$  dans l'espace de Hilbert (cf. Appendice A<sub>2</sub>), soit :

$$((v_f j_f'' v_i j_i'' j | \hat{R} >_B | v_f j_f' v_i j_i' j)) =$$

$$i\hbar^{-1} \sum_{\substack{m_i' m_f' \\ m_i'' m_f''}} (-1)^{m_i' + m_i''} C(j_f' j_i' j; m_f' - m_i' m) C(j_f'' j_i'' j; m_f'' - m_i'' m)$$

$$\left[ (v_f j_f' m_f' | <V>_B | v_f j_f' m_f') \delta_{m_i' m_i''} - (v_i j_i' m_i' | <V>_B | v_i j_i' m_i'') \delta_{m_f' m_f''} \right] \delta_{j_f' j_f''} \delta_{j_i' j_i''}$$

$$- \hbar^{-2} \int \sum_{j_f'} \int_0^\infty d\tau e^{i\omega_{j_f'' j_f'} \tau} \sum_{\substack{m_i' m_f' \\ m_i'' m_f''}} C(j_f'' j_i'' j; m_f'' - m_i'' m) C(j_f' j_i' j; m_f' - m_i' m)$$

$$\times (v_f j_f'' m_f'' | <V(0)_B | v_f j_f' m_f') (v_f j_f'' m_f'' | V(\tau)_{B>B} | v_f j_f' m_f') \delta_{j_i' j_i''}$$

$$+ \sum_{j_i'} \int_0^\infty d\tau e^{i\omega_{j_i'' j_i'} \tau} \sum_{\substack{m_i' m_f' \\ m_i'' m_f''}} (-1)^{m_i' + m_i''} C(j_f' j_i'' j; m_f' - m_i'' m) C(j_f' j_i' j; m_f' - m_i' m)$$

$$\times (v_i j_i' m_i' | <V(\tau)_B | v_i j_i'' m_i'') (v_i j_i'' m_i'' | V(0)_{B>B} | v_i j_i' m_i') \delta_{j_f' j_f''}$$

$$\begin{aligned}
 & - \int_0^\infty d\tau \sum_{\substack{m_i' m_f' \\ m_i'' m_f''}} (-1)^{m_i' + m_i''} C(j_f'' j_i'' j ; m_f'' - m_i'' m) C(j_f' j_i' j ; m_f' - m_i' m) \\
 & \times \{ e^{i\omega_{j_f' j_f''} \tau} (v_{j_i' m_i'} | \langle V(\tau) \rangle_B | v_{j_i'' m_i''}) (v_{j_f' m_f'} | V(0) \rangle_B | v_{j_f'' m_f''}) \\
 & + e^{i\omega_{j_i' j_i''} \tau} (v_{j_i' m_i'} | \langle V(0) \rangle_B | v_{j_i'' m_i''}) (v_{j_f' m_f'} | V(\tau) \rangle_B | v_{j_f'' m_f''}) \} \quad (I.3.5)
 \end{aligned}$$

En utilisant les propriétés d'orthogonalité des coefficients de Clebsch-Gordan, il vient encore :

$$\begin{aligned}
 & ((v_{j_f'' m_f''} v_{j_i'' m_i''} | \langle \hat{R} \rangle_B | v_{j_f' m_f'} v_{j_i' m_i'})) = \\
 & i\hbar^{-1} \left[ \sum_{m_f'} \frac{(v_{j_f' m_f'} | \langle V \rangle_B | v_{j_f'' m_f''})}{2j_f' + 1} \delta_{j_i' j_i''} - \sum_{m_i'} \frac{(v_{j_i' m_i'} | \langle V \rangle_B | v_{j_i'' m_i''})}{2j_i' + 1} \delta_{j_f' j_f''} \right] \\
 & - \hbar^{-2} \left[ \sum_{\substack{j_f'' m_f'' \\ m_f'}} \int_0^\infty d\tau e^{i\omega_{j_f'' j_f'} \tau} \frac{(v_{j_f' m_f'} | \langle V(0) \rangle_B | v_{j_f'' m_f''}) (v_{j_i' m_i'} | V(\tau) \rangle_B | v_{j_i'' m_i''})}{2j_f' + 1} \delta_{j_i' j_i''} \delta_{j_f' j_f''} \right. \\
 & + \sum_{\substack{j_i'' m_i'' \\ m_f'}} \int_0^\infty d\tau e^{i\omega_{j_i'' j_i'} \tau} \frac{(v_{j_i' m_i'} | \langle V(\tau) \rangle_B | v_{j_i'' m_i''}) (v_{j_f' m_f'} | V(0) \rangle_B | v_{j_f'' m_f''})}{2j_i' + 1} \delta_{j_f' j_f''} \delta_{j_i' j_i''} \left. \right] \\
 & - \int_0^\infty d\tau \sum_{\substack{m_i' m_f' \\ m_i'' m_f'' \\ m}} (-1)^{j_f' + j_f''} \frac{C(j_f'' j_i'' j ; m_f'' m m_i'') C(j_f' j_i' j ; m_f' m m_i')}{\sqrt{(2j_i' + 1)(2j_i'' + 1)}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times \left\{ e^{i\omega_{j_f' j_f''} \tau} (v_{j_i' j_i''} | \langle V(\tau) \rangle_B | v_{j_i' j_i''}) (v_{j_f' j_f''} | V(0) \rangle_B | v_{j_f' j_f''}) \right. \\ & \left. + e^{i\omega_{j_i' j_i''} \tau} (v_{j_i' j_i''} | \langle V(0) \rangle_B | v_{j_i' j_i''}) (v_{j_f' j_f''} | V(\tau) \rangle_B | v_{j_f' j_f''}) \right\} \quad (I.3.6) \end{aligned}$$

Notons ici que le terme du premier ordre en  $V$  est identique à celui de la théorie d'ANDERSON (1949) :  $S_1(b)$  (TSAO-CURNUTTE (1962)). Il en est de même des deux premiers termes du second ordre correspondant respectivement à  $S_2(b)_{\text{outer } f'}$  et  $S_2(b)_{\text{outer } i'}$ . Ceci résulte de la conservation du moment angulaire total dans des transitions ne mettant en jeu *que* le niveau  $j_f'$  (ou le niveau  $j_i'$ ). En conséquence, seul le troisième terme diffère de celui : ( $S_2(b)_{\text{middle}}$ ) de la théorie d'Anderson lorsque l'on tient compte du recouvrement des raies car il met en jeu *simultanément* les niveaux  $j_i'$  et  $j_f'$ . Dans le cadre de la théorie présentée ici et limitée au second ordre de l'interaction c'est donc ce *seul* dernier terme qui traduit la propriété de non-additivité des raies lors du recouvrement.

Nous allons expliciter maintenant l'énergie potentielle d'interaction dans la base des harmoniques sphériques :

$$V[R(\tau)] = \sum_{\lambda_1 \lambda_2} C_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2} [R(\tau)] Y_{\lambda_1}^{k_1}(1) Y_{\lambda_2}^{k_2}(2) = V_{\text{ISO}}[R(\tau)] + V_{\text{ANISO}}[R(\tau)] \quad (I.3.7)$$

où la partie isotrope du potentiel ( $V_{\text{ISO}}$ ) est caractérisée par  $k_1 = k_2 = 0$ .

Il vient alors (cf. Appendice A<sub>2</sub>) à partir de (I.3.6) et en séparant dans la moyenne sur le bain les degrés de liberté quantiques (vibration-rotation) des degrés traités classiquement (translation :  $\langle \quad \rangle_{\text{tr}}$ )

$$((v_{j_f' j_f''} v_{j_i' j_i''} | \langle R \rangle_B | v_{j_f' j_f''} v_{j_i' j_i''})) = \sum_{v_2 j_2} \rho_{v_2 j_2} \times$$

$$\{ i\hbar^{-1} \left[ (v_f v_2 | \langle C_{00}^{00}[R(0)] \rangle_{\text{tr}} | v_f v_2) - (v_i v_2 | \langle C_{00}^{00}[R(0)] \rangle_{\text{tr}} | v_i v_2) \right]$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{\hbar^{-2}}{16\pi^2} \left[ \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ \lambda_1 \lambda_2}} \sum_{j_f'' j_2'} |C(j_f' k_1 j_f''; 000) C(j_2 k_2 j_2'; 000)|^2 \right. \\
& \times \int_0^\infty d\tau e^{i(\omega_{j_f'' j_f'} + \omega_{j_2' j_2})\tau} (v_f v_2 | \langle C_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2} [R(0)] | v_f v_2 \rangle (v_f v_2 | C_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2} [R(\tau)] \rangle_{tr} | v_f v_2) \\
& + \sum_{j_i'' j_2'} |C(j_i' k_1 j_i''; 000) C(j_2 k_2 j_2'; 000)|^2 \\
& \times \int_0^\infty d\tau e^{i(\omega_{j_i'' j_i'} + \omega_{j_2' j_2})\tau} (v_i v_2 | \langle C_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2} [R(0)] | v_i v_2 \rangle (v_i v_2 | C_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2} [R(\tau)] \rangle_{tr} | v_i v_2) \\
& - \sum_{j_2'} (-1)^{k_1 + j + j_i'' + j_f' + 1} \frac{1}{\sqrt{(2j_i' + 1)(2j_f' + 1)}} \\
& C(j_i' k_1 j_i''; 000) C(j_f' k_1 j_f''; 000) | C(j_2 k_2 j_2'; 000) |^2 W(j_i' j_f' j_i'' j_f''; j k_1) \quad (I.3.8) \\
& \times \int_0^\infty d\tau (e^{i(\omega_{j_f'' j_f'} + \omega_{j_2' j_2})\tau} + e^{i(\omega_{j_i'' j_i'} + \omega_{j_2' j_2})\tau}) \\
& (v_i v_2 | \langle C_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2} [R(0)] | v_i v_2 \rangle (v_f v_2 | C_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2} [R(\tau)] \rangle_{tr} | v_f v_2) \} \\
& \equiv -i (R_{v_i v_i}^{(1)} - R_{v_f v_f}^{(1)}) - (R_{v_f j_f', v_f j_f'}^{(2)} + R_{v_i j_i', v_i j_i'}^{(2)} + R_{v_i j_i' v_i j_i'', v_f j_f' v_f j_f''}^{(2)})
\end{aligned}$$

En introduisant de plus l'hypothèse de trajectoire rectiligne à vitesse constante et en séparant les termes du second ordre en partie réelle ( $Re$ ) et partie imaginaire ( $Im$ ) on obtient pour élément de matrice de  $\langle \hat{R} \rangle_B$  exprimé en nom-

bre d'onde :

$$\begin{aligned}
 & ((v_{fj_f''} v_{ij_i''} j | \hat{R} | v_{fj_f'} v_{ij_i'} j)) = \\
 & - \frac{n}{2\pi c} \int_0^\infty v f(v) dv \int_0^\infty 2\pi b db \{ \text{Re } R_{v_{fj_f'}, v_{fj_f'}}^{(2)}(b, v) \\
 & + \text{Re } R_{v_{ij_i'}, v_{ij_i'}}^{(2)}(b, v) + \text{Re } R_{v_{ij_i'} v_{ij_i''}, v_{fj_f'} v_{fj_f''}}^{(2)}(b, v) + i [R_{v_{ij_i'}, v_{ij_i'}}^{(1)}(b, v) - R_{v_{fj_f'}, v_{fj_f''}}^{(1)}(b, v) + \text{Im } R_{v_{fj_f'}, v_{fj_f''}}^{(2)}(b, v) \\
 & + \text{Im } R_{v_{ij_i'}, v_{ij_i''}}^{(2)}(b, v) + \text{Im } R_{v_{ij_i'} v_{ij_i''}, v_{fj_f'} v_{fj_f''}}^{(2)}(b, v) ] \} \quad (I.3.9)
 \end{aligned}$$

où  $b$  et  $v$  sont respectivement le paramètre d'impact et le module de la vitesse relative des deux molécules considérées.

Dans l'équation (I.3.9),  $\text{Re } R_{v_{fj_f'}, v_{fj_f''}}^{(2)}(b, v)$  et  $\text{Re } R_{v_{ij_i'}, v_{ij_i''}}^{(2)}(b, v)$  sont identiques respectivement aux termes  $S_{\text{outer } f}^{(2)}(b, v)$  et  $S_{\text{outer } i}^{(2)}(b, v)$  de la section différentielle de collision de la théorie d'Anderson-Tsao-Curnutte mais en incluant de plus la dépendance vibrationnelle des paramètres moléculaires du potentiel anisotrope et isotrope, (HERMAN (1963,1970), GIRAUD (1973)).

$R_{v_{ij_i'}, v_{ij_i''}}^{(1)}$  et  $R_{v_{fj_f'}, v_{fj_f''}}^{(1)}$  sont d'origine purement vibrationnelle et ne font intervenir que la partie isotrope du potentiel (cf. éq. (I.3.8)) (BOULET (1976) et références ci-dessus). Nous ne donnerons donc ici que l'expression explicite de

$\text{Re } R_{v_{ij_i'} v_{ij_i''}, v_{fj_f'} v_{fj_f''}}^{(2)}(b, v)$ , qui, rappelons-le, à l'ordre deux ici considéré contient seul l'effet de non additivité du au recouvrement des raies spectrales :

$$\text{Re } R_{v_{ij_i'} v_{ij_i''}, v_{fj_f'} v_{fj_f''}}^{(2)}(b, v) = - \frac{\hbar^2}{32\pi^2} \sum_{\substack{v_2 j_2 \\ k_1 k_2 \\ \lambda_1 \lambda_2}} \rho_{v_2 j_2} (-1)^{k_1 + j + j_i'' + j_f' + 1} \frac{1}{\sqrt{(2j_i' + 1)(2j_f' + 1)}}$$

$$C(j_i' k_1 j_i'', 000) C(j_f' k_1 j_f'', 000) W(j_i' j_f' j_i'' j_f''; j, k_1)$$

$$\begin{aligned}
 & (v_i v_2 | A_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2}(b, v) | v_i v_2) (v_f v_2 | A_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2}(b, v) | v_f v_2) \sum_{j_2'} |C(j_2 k_2 j_2'; 000)|^2 \\
 & \times \left[ g_n \left( \frac{b}{v} \{ \omega_{j_f' j_f''} + \omega_{j_2 j_2'} \} \right) + g_n \left( \frac{b}{v} \{ \omega_{j_i' j_i''} + \omega_{j_2 j_2'} \} \right) \right] \quad (I.3.10)
 \end{aligned}$$

où les coefficients  $A_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2}(b, v)$  et les fonctions de résonance usuelles sont définis par :

$$\begin{aligned}
 & (v_i v_2 | A_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2}(b, v) | v_i v_2) (v_f v_2 | A_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2}(b, v) | v_f v_2) g_n \left( \frac{b}{v} \{ \omega_{j_f' j_f''} + \omega_{j_2 j_2'} \} \right) = \\
 & \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{i(\omega_{j_f' j_f''} + \omega_{j_2 j_2'})\tau} (v_i v_2 | C_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2} [R(\tau)] | v_i v_2) \right\} \\
 & \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{i(\omega_{j_f' j_f''} + \omega_{j_2 j_2'})\tau} (v_f v_2 | C_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2} [R(\tau)] | v_f v_2) \right\} \quad (I.3.11)
 \end{aligned}$$

De plus, chacune des parties imaginaires des termes du second ordre en  $V$  dans l'équation (I.3.8) est déduite de la partie réelle correspondante en remplaçant chaque fonction de résonance (voir par ex. éq. (I.3.10)) par la fonction  $Ig_n$  définie par : (BOULET (1976))

$$Ig_n(k) = \frac{1}{\pi} \text{P.P.} \int_{-\infty}^{+\infty} dk' \frac{g_n(k')}{k - k'} \quad (I.3.12)$$

#### Discussion comparée de la méthode utilisée

Il est intéressant de comparer ici la méthode qui a été utilisée (basée sur l'hypothèse de *modulation rapide*) à la méthode habituelle en théorie de choc reposant sur l'hypothèse *d'impact*.

Revenons à l'équation (I.2.18). La quantité à sommer au second membre de cette équation s'écrit :

$$\int_0^{\infty} dt e^{-i(\omega - \omega_{f''i''})t} ((f_i | \hat{U}^{-1}(t) >_B | f''i'') E_{f''i'', f'j'}(t)$$

En ne retenant pour la discussion que le terme du second ordre de  $F_{f''i'',f'i'}(t)$  (qui seul contient une dépendance temporelle) (cf. éq. (I.2.16)), on a donc à calculer :

$$J_1 = \int_0^\infty dt e^{-i(\omega - \omega_{f''i''})t} ((f'i| \hat{U}^{-1}(t) >_B | f''i'')) \\ \times \{-\hbar^{-2} \sum_{f'''i'''} \int_0^t dt' e^{-i(\omega_{f''i''} - \omega_{f'''i'''})t} e^{i(\omega_{f''i''} - \omega_{f'''i'''})t'} \\ ((f''i''| \hat{\Delta V}(t') >_B | f'''i'''))((f'''i'''| \hat{\Delta V}(t) >_B | f'i'))\} \quad (I.3.13)$$

expression que l'on peut écrire, de manière équivalente

$$J_2 = \int_0^\infty dt e^{-i(\omega - \omega_{f'i'})t} ((f'i| \hat{U}^{-1}(t) >_B | f''i'')) \\ \times \{-\hbar^{-2} \sum_{f'''i'''} \int_0^t dt' e^{-i(\omega_{f'i'} - \omega_{f'''i'''})t} e^{i(\omega_{f'i'} - \omega_{f'''i'''})t'} \\ ((f''i''| \hat{\Delta V}(t') >_B | f'''i'''))((f'''i'''| \hat{\Delta V}(t) >_B | f'i'))\} \quad (I.3.14)$$

On remarque alors que le terme entre crochets  $\{ \}$  figurant dans cette dernière expression est la dérivée par rapport au temps  $\frac{dI_2(t)}{dt}$  de la quantité :

$$I_2(t) = -\hbar^{-2} \sum_{f'''i'''} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{-i(\omega_{f'i'} - \omega_{f'''i'''})t'} e^{i(\omega_{f''i''} - \omega_{f'''i'''})t''} \\ ((f''i''| \hat{\Delta V}(t'') >_B | f'''i'''))((f'''i'''| \hat{\Delta V}(t') >_B | f'i')) \quad (I.3.15)$$

En procédant selon la manière technique qu'au § I.3 pour exprimer les éléments de matrice de  $\hat{V}(t)_B$  dans l'espace de Hilbert, et en explicitant dans la moyenne sur le bain celle sur l'instant du choc  $t_0$ , on obtient pour expression de la contribution non diagonale à  $I_2(t)$  une quantité de la forme suivante

$$I_2(t)_{n.d.} = - \hbar^{-2} (f'' | \Delta V_{op} | f') (i' | \Delta V_{op} | i'')$$

$$\times < \sum_{j_2'} < \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} dt_0 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{-i(\omega_{j_1' j_1''} + \omega_{j_2' j_2''})t'} \right.$$

$$e^{i(\omega_{j_1' j_1''} + \omega_{j_2' j_2''})t''} f(|t' - t_0|) f(|t'' - t_0|)$$

$$+ \int_{-\infty}^{+\infty} dt_0 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{i(\omega_{j_1' j_1''} + \omega_{j_2' j_2''})t'}$$

$$e^{-i(\omega_{j_1' j_1''} + \omega_{j_2' j_2''})t''} f(|t' - t_0|) f(|t'' - t_0|) \rangle_{b,v} \rangle_Q$$

$$= - \hbar^{-2} < (f'' | \Delta V_{op} | f') (i' | \Delta V_{op} | i'')$$

(I.3.16)

$$\times < \sum_{j_2'} < \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} dt_0 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{-i(\omega_{j_1' j_1''} + \omega_{j_2' j_2''})t'}$$

$$e^{i(\omega_{j_1' j_1''} + \omega_{j_2' j_2''})t''} f(|t' - t_0|) f(|t'' - t_0|) \rangle_{b,v} \rangle_Q$$

où l'on a posé :  $\Delta V(t) = \Delta V_{op} f(t)$ ,  $\Delta V_{op}$  désignant la partie opératorielle (quantique) de l'interaction et  $f(t)$  la partie fonctionnelle relative aux variables traitées classiquement ( $\vec{R}(t)$ ) (cf. éq. (I.3.7)). Les moyennes classiques sur le paramètre d'impact  $b$  et la vitesse  $v$  sont symbolisées par  $\langle \rangle_{b,v}$  et la moyenne quantique sur l'état rotationnel initial du perturbateur est représentée par  $\langle \rangle_Q$ .

C'est alors au stade du calcul de l'intégrale figurant dans la moyenne classique  $\langle \quad \rangle_{b,v}$  de l'équation (I.3.16) que réside l'hypothèse fondamentale que nous allons présenter maintenant. Soit donc à calculer l'intégrale :

$$A(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt_0 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_1 t'} e^{-i\omega_2 t''} f(|t'-t_0|) f(|t''-t_0|) \quad (I.3.17)$$

où l'on a posé :  $\omega_1 = \omega_{j_f j_f} + \omega_{j_2 j_2}$  et

$$\omega_2 = \omega_{j_i j_i} + \omega_{j_2 j_2}$$

i) hypothèse d'impact

si  $t_c$  désigne la durée de vie de la fonction  $f(|t|)$  (ou plus précisément le temps de corrélation de l'interaction), l'hypothèse d'impact consiste à supposer que  $t_c$  est infiniment petit devant les durées  $t$  d'intérêt du problème (de l'ordre de grandeur de la durée entre deux chocs consécutifs). L'équation (I.3.17) devient alors :

$$A(t)_{\text{imp.}} = \frac{e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} - 1}{i(\omega_1 - \omega_2)} \tilde{f}(\omega_1) \tilde{f}(-\omega_2) \quad (I.3.18)$$

$$\text{où} \quad \tilde{f}(\omega_1) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' e^{i\omega_1 t'} f(|t'|) \quad (I.3.19)$$

ii) hypothèse de modulation rapide

la fonction de corrélation  $\psi(|t'-t''|) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(|t'-t_0|) f(|t''-t_0|) dt_0$  est supposée ne prendre de valeurs appréciables que pour  $|t'-t''| < t_c$ , la durée du choc  $t_c$  étant petite par rapport à l'inverse de l'amplitude de la moyenne quadratique  $\sqrt{\langle v^2 \rangle_{b,v}} > 0$  de l'énergie potentielle d'interaction (cf. KUBO (1962)). L'expression de  $A(t)$  (cf. éq. (I.3.17)) s'écrit alors (cf. Appendice A3).

$$A(t)_{m.r.} = \frac{e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} - 1}{i(\omega_1 - \omega_2)} \left[ \tilde{\psi}(\omega_2) + \tilde{\psi}(-\omega_1) \right] \quad (I.3.20)$$

avec

$$\tilde{\psi}(\omega_2) = \int_0^\infty dt' e^{i\omega_2 t'} \psi(t') \quad (I.3.21)$$

Notons dès à présent que l'expression (I.3.18) est, mis à part le facteur oscillant, purement réelle alors que l'expression (I.3.20) est complexe. Notons aussi que lorsque  $\omega_1 = \omega_2$  (cas diagonal ou branche Q Raman isotrope), les deux expressions sont *identiques*.

La comparaison entre les deux hypothèses présentées est mal aisée dans le cas général, aussi, au préalable, avons nous choisi d'effectuer le calcul exact dans les deux cas sur un modèle d'interaction.

Prenons, par exemple, un modèle exponentiel :  $f(|t|) = \frac{1}{2t_c} e^{-\frac{|t|}{t_c}}$

A la limite où  $t \gg t_c$ , on obtient respectivement par les deux méthodes :

$$\begin{aligned} A_{imp.}(t) &= \frac{e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} - 1}{i(\omega_1 - \omega_2)} \tilde{f}(\omega_1) \tilde{f}(-\omega_2) \\ &+ \frac{t_c}{8} e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} \left\{ \frac{1}{(1 - i\omega_1 t_c)(1 + i\omega_2 t_c)} + \frac{1}{(1 + i\omega_1 t_c)(1 - i\omega_2 t_c)} \right. \\ &- 4 \frac{\tilde{f}(\omega_1)}{(1 + i\omega_1 t_c)(1 + i\omega_2 t_c)} - 4 \frac{\tilde{f}(-\omega_2)}{(1 - i\omega_1 t_c)(1 - i\omega_2 t_c)} \} \\ &+ \left\{ \frac{1}{(1 + i\omega_1 t_c)(1 - i\omega_2 t_c)} + \frac{1}{(1 - i\omega_1 t_c)(1 + i\omega_2 t_c)} \right. \\ &- 4 \frac{\tilde{f}(\omega_1)}{(1 - i\omega_1 t_c)(1 - i\omega_2 t_c)} - 4 \frac{\tilde{f}(-\omega_2)}{(1 + i\omega_1 t_c)(1 + i\omega_2 t_c)} \} \end{aligned} \quad (I.3.22)$$

$$\begin{aligned}
 \text{et} \quad A_{m.r.}(t) &= \frac{e^{i(\omega_1 - \omega_2)t}}{i(\omega_1 - \omega_2)} \{ \hat{\psi}(\omega_2) + \hat{\psi}(-\omega_1) \} \\
 &- t_c \left\{ \frac{1}{1+i\omega_2 t_c} \hat{\psi}(-\omega_1) - \frac{1}{(1+i\omega_1 t_c)(1+i\omega_2 t_c)} \right. \\
 &\left. + \frac{1}{1-i\omega_1 t_c} \hat{\psi}(\omega_2) - \frac{1}{(1-i\omega_1 t_c)(1-i\omega_2 t_c)} \right\} \quad (I.3.23)
 \end{aligned}$$

Il ressort de ces calculs (détaillés dans l'Appendice A3) que :

i) dans l'hypothèse de modulation rapide, l'expression approchée de  $A(t)$  de l'équation (I.3.23) ne diffère de l'expression exacte (éq. (I.3.20)) que par l'omission d'un terme constant.

ii) dans l'hypothèse d'impact, les expressions approchée et exacte (éqs. (I.3.22) et (I.3.18)) ne diffèrent aussi l'une de l'autre que par un terme constant parce que, dans cette approximation, on a supposé *de plus* que  $\omega_1 - \omega_2 \ll t_c^{-1}$ .

La preuve est donc faite sur cet exemple simplifié que dans le cas non diagonal où  $(\omega_1 - \omega_2)t_c > 1$ , l'hypothèse de modulation rapide est plus réaliste que l'hypothèse d'impact puisque l'effet du seul terme constant émis est de modifier le facteur d'intensité de la raie. En revanche, l'omission d'un terme dépendant du temps affecte tout le profil spectral.

L'utilisation de l'hypothèse d'impact (CHERKASOV (1976)) aurait finalement pour effet de modifier la forme des fonctions de résonance apparaissant dans l'équation (I.3.10), où figurerait, à la place de la somme :

$$\begin{aligned}
 &g_n\left(\frac{b}{v} \{ \omega_{j_f j_f}'' + \omega_{j_2 j_2}' \} \right) + g_n\left(\frac{b}{v} \{ \omega_{j_i j_i}'' + \omega_{j_2 j_2}' \} \right) \text{ la fonction } g_n\left(\frac{b}{v} \{ \omega_{f,i} \} \right) \text{ définie par :} \\
 &(v_i v_2 | A_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2} (b, v) | v_i v_2) (v_f v_2 | A_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2} | v_f v_2) g_n\left(\frac{b}{v} \omega_{f,i}\right) = \\
 &2 \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{i(\omega_{j_f j_f}'' + \omega_{j_2 j_2}')\tau} (v_i v_2 | C_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2} [R(\tau)] | v_i v_2) \right\} \\
 &\left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{-i(\omega_{j_i j_i}'' + \omega_{j_2 j_2}')\tau} (v_f v_2 | C_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2} [R(\tau)] | v_f v_2) \right\} \quad (I.3.24)
 \end{aligned}$$

Outre les conclusions tirées de l'étude de l'exemple ci-dessus, il est néanmoins à préciser dans le cas général certaines différences apparaissant dans l'application de ces deux méthodes. En effet lorsque l'une des fréquences d'intérêt :  $\omega_1$  (ou  $\omega_2$ ) est presque nulle, i.e. inférieure à l'inverse du temps de corrélation  $t_c$  de l'énergie potentielle d'interaction (cas des collisions résonnantes), la fonction de résonance correspondante  $g_n$  est de l'ordre de l'unité et la somme :  $g_n \left( \frac{b}{v} \{ \omega_{j_f' j_f''} + \omega_{j_2' j_2''} \} \right) + g_n \left( \frac{b}{v} \{ \omega_{j_i' j_i''} + \omega_{j_2' j_2''} \} \right)$  est supérieure ou de l'ordre de 1 quelquesoit l'autre fréquence. Par contre  $g_n \left( \frac{b}{v} \{ \omega_{f' i} \} \right)$  est atténuée par le facteur oscillant à la pulsation  $\omega_2$ . Dans le cas de molécules possédant des constantes de rotation de grande valeur,  $\omega_2$  est très différent de  $\omega_1$  ( $|\omega_1 - \omega_2| > t_c^{-1}$ ) et donc l'hypothèse d'impact conduit à des résultats très différents de ceux issus de l'hypothèse plus réaliste de modulation rapide. Par contre, lorsque  $\omega_2 \approx \omega_1$  (c'est le cas des molécules lourdes) les deux formulations conduisent à des résultats voisins en ce qui concerne la partie *réelle* de la contribution non diagonale. Rappelons qu'il subsiste cependant une différence du fait de l'existence d'une partie *imaginaire* dans l'expression du terme de non-additivité obtenu à l'aide de l'hypothèse de modulation rapide.



#### I-4. TECHNIQUE DE CALCUL



Selon que l'on s'intéresse à la détermination des largeurs et déplacements des raies (cf. §.III.1 et III.2) ou à celle du spectre résultant (cf. §.III.3), la quantité à calculer est celle qui figure dans l'équation (I.3.9). Dans cette équation, les moyennes classiques sur la vitesse  $v$  et sur le paramètre d'impact sont explicitées, tandis que la moyenne sur l'instant du choc  $t_0$  reste implicite et est contenue dans les  $R^{(1)}$  et  $R^{(2)}$ .

La méthode de calcul habituelle qui est celle de la théorie d'Anderson consiste à décrire des trajectoires rectilignes à vitesse constante. Cette méthode nécessite un "cutoff" sur le paramètre d'impact de façon à éliminer la possibilité physiquement irréaliste pour les molécules de s'interpénétrer et de conserver l'unitarité de l'opérateur d'évolution. Le "cutoff" consiste à écrire :  $R^{(2)}(b,v) = 1$  pour  $0 \leq b \leq b_0$ , le paramètre  $b_0$  étant déterminé précisément par la condition  $R^{(2)}(b_0,v) = 1$ . Ce procédé de coupure peut être considéré valable lorsque les chocs se produisent à une distance  $b_0 > \sigma$ , diamètre cinétique du couple moléculaire considéré. Par contre, il devient caduc dans l'éventualité contraire. D'autres méthodes de coupure ont alors été proposées pour pallier cet inconvénient mais aucune d'entre elles n'est basée sur des considérations physiques solides et nous ne leur accorderons donc pas de crédit dans la suite de ce travail.

Il faut noter que les résultats des calculs sont très sensibles à la méthode utilisée lorsque les chocs à courte distance jouent un rôle important dans la section de collision et donc que par un procédé de coupure inadéquat, on perd toute l'information sur la dynamique de la collision et sur la description des interactions moléculaires.

Le modèle habituel de trajectoire rectiligne décrite à vitesse constante n'est pas justifié lorsque les chocs efficaces se produisent à courte distance (c'est le cas par exemple pour les collisions HD-HD (cf. §. III.3)). Si la molécule perturbatrice était libre, la trajectoire serait linéaire, de paramètre d'impact  $b$  et de vitesse  $v$ . En prenant  $t = 0$  pour l'instant où  $r(t)$

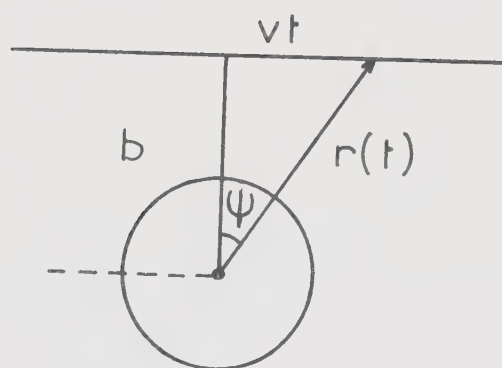


Fig. A1

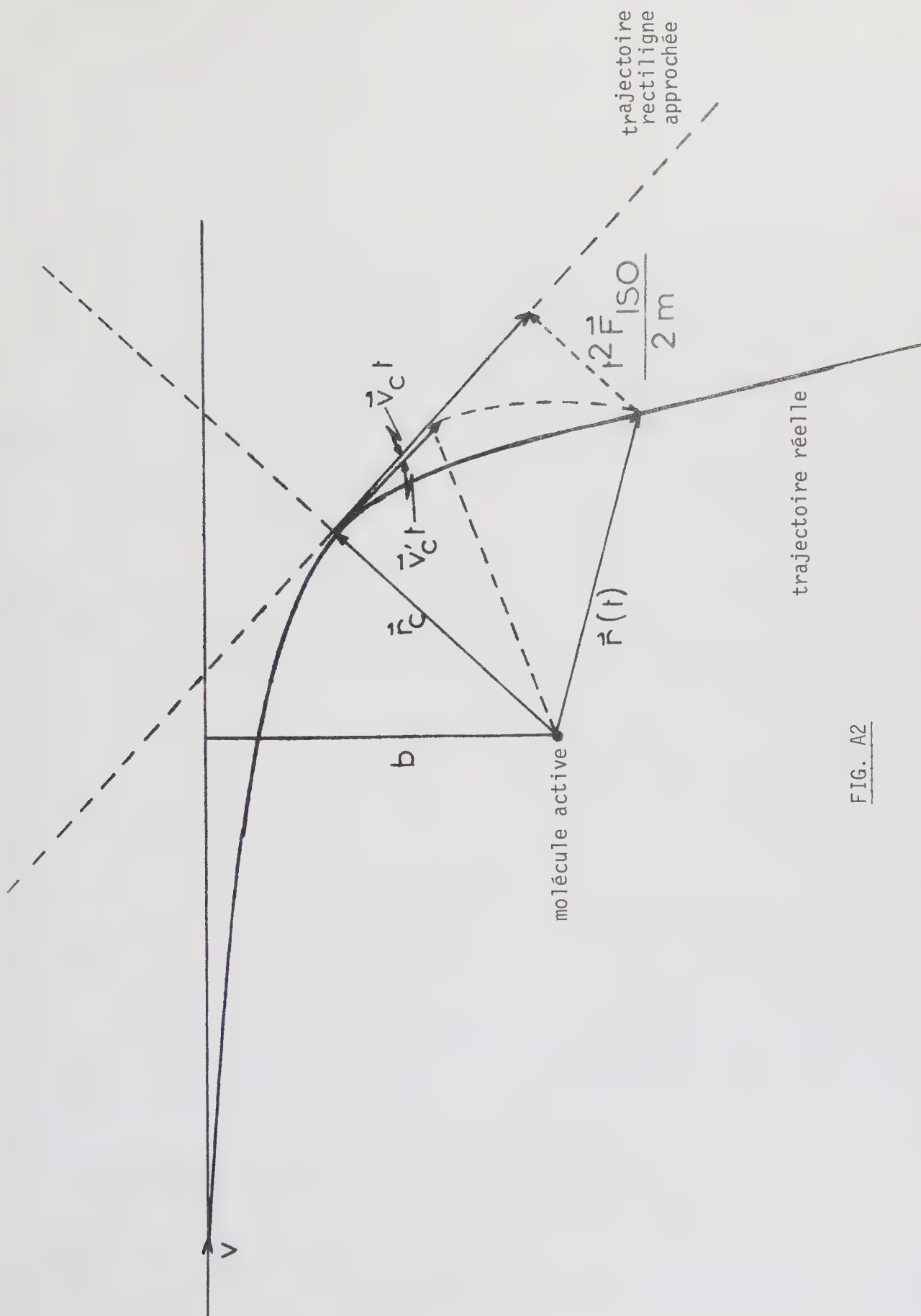


FIG. A2

est minimum (voir Fig. A 1) on aurait :

$$r(t) = (b^2 + v^2 t^2)^{1/2} \quad (I.4.1)$$

En réalité, la véritable trajectoire est courbée d'autant plus que le paramètre d'impact est petit. Nous avons choisi pour décrire cette situation, de reprendre le calcul de TIPPING et HERMAN (1970), dans lequel la force  $F_{ISO}$  (provenant de la partie isotrope du potentiel) a été omise dans les équations du mouvement autour de la distance de plus courte approche  $r_c$  (BONAMY (1977)). Mais étant donné que  $r(t)$  n'apparaît dans les équations qu'à de grandes puissances négatives, les intégrales à calculer (éq. I.3.11) ne prennent de valeurs appréciables qu'aux alentours de la distance de plus courte approche. Par conséquent, pour décrire les collisions où les molécules s'effleurent, une approximation réaliste consiste à remplacer  $b$  par  $r_c$  et  $v$  par  $v'_c$  dans l'équation (I.4.1).

Il vient alors (voir Fig. A2) :

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_c + \vec{v}_c t + \frac{\vec{F}_{ISO}}{m} \frac{t^2}{2} + \dots \quad (I.4.2)$$

soit :

$$r(t) = (r_c^2 + t^2 v_c'^2)^{1/2} \quad (I.4.3)$$

avec :

$$v_c'^2 = v_c^2 + \frac{\vec{r}_c \cdot \vec{F}_{ISO}}{m} \quad (I.4.4)$$

Si l'on décrit le potentiel isotrope par la forme de LENNARD-JONES :

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (I.4.5)$$

la force  $F_{ISO}$  dérivant de ce potentiel s'écrit :

$$\vec{F}_{ISO} = - \frac{\partial U}{\partial \vec{r}} = \frac{24\epsilon}{\sigma} \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{13} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^7 \right] \frac{\vec{r}}{r} \quad (I.4.6)$$

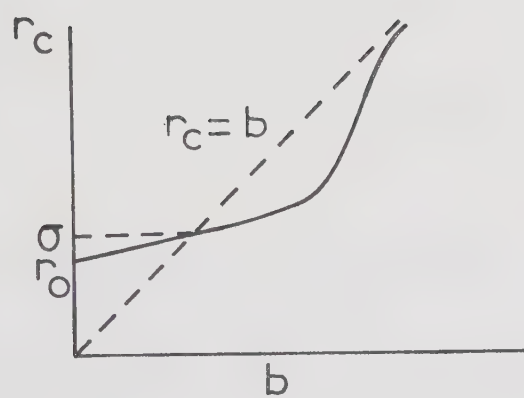


Fig. A3

La conservation du moment angulaire :

$$v_c r_c = vb \quad (I.4.7)$$

et la conservation de l'énergie :

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_c^2 + u(r_c) \quad (I.4.8)$$

entraînent :

$$\left(\frac{v_c}{v}\right)^2 = \left(\frac{b}{r_c}\right)^2 = 1 - \frac{8 \epsilon}{m v^2} \left[ \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^6 \right] \quad (I.4.9)$$

On a représenté sur la Figure A3 la dépendance de  $r_c$  par rapport au paramètre d'impact  $b$ .

La modification qui a été apportée ici au modèle de TIPPING et HERMAN est physiquement très importante. En effet, pour des collisions de plein fouet ( $b=0$ ),  $v_c$  est effectivement nulle mais  $v'_c$  est différente de zéro. Dans ce modèle on a donc tenu compte du caractère parabolique de la trajectoire d'une façon approchée qui consiste à remplacer la véritable trajectoire par une trajectoire rectiligne fictive décrite à la vitesse  $v'_c$  dépendant du paramètre d'impact  $b$ . On retrouve en particulier, lorsque  $v'_c = 0$ , le cas des trajectoires "orbitantes" qui résulte de l'annulation entre la force attractive et la force centrifuge.

Ce modèle est le seul qui, à notre connaissance, permette de décrire de façon réaliste les collisions à très courte distance, en conservant la possibilité d'effectuer des calculs d'une manière relativement aisée.

Signalons toutefois que des méthodes numériques ont été mises au point pour calculer l'élargissement des raies de molécules linéaires perturbées par des atomes (SMITH (1976)). Dans cette théorie, la matrice  $S$  est traitée à tous les ordres par rapport à l'interaction et la trajectoire est décrite de manière exacte. Certaines approximations sont toutefois introduites concernant en par-

ticulier les mécanismes de transitions induites par choc de même que l'utilisation de trajectoires classiques déterminées par la seule partie isotrope du potentiel intermoléculaire. L'extension de ces méthodes au cas de couples moléculaires de structure plus complexe (ne serait ce que linéaire-linéaire) est rendue mal aisée par les temps de calcul prohibitifs qu'elle nécessiterait. Des méthodes analytiques telles que celles utilisées dans ce travail basées sur l'utilisation de modèles simplifiés, gardent donc tout leur crédit.



## REFERENCES RELATIVES AU CHAPITRE I

- V.A. ALEKSEEV et I.I. SOBELMAN, Acta Phys. Polon. 34, 579 (1968) ;  
I.E.E.E., J. Quantum Elect. 4, 654 (1968).  
J. BONAMY, L. BONAMY et D. ROBERT, J. Chem. Phys. (1977) (sous presse).  
C. BOULET, D. ROBERT et L. GALATRY, J. Chem. Phys. (1976) (sous presse).  
M.R. CHERKASOV, Opt. Spectrosc. 40, 3 (1976).  
J. FIUTAK et J. Van KRANENDONK, Can. J. Phys. 40, 1085 (1962) ; ibid. 41, 21 (1963).  
M. GIRAUD, D. ROBERT et L. GALATRY, J. Chem. Phys. 59, 2204 (1973).  
R.H. HERMAN, Phys. Rev. 132, 262 (1963) ; R.H. TIPPING et R.M. HERMAN, J. Quant.  
Spectrosc. Radiat. Transfer 10, 881 (1970).  
R. KUBO, in *Fluctuation Relaxation and Resonance in Magnetic Systems*, edited  
by Ter Haar (Oliver and Boyd, Edinburgh, 1962).  
D. ROBERT, Thèse de Doctorat d'État, Université de Besançon (1967).  
D. ROBERT, Séminaire effectué à l'Université de Besançon (1975).  
E.W. SMITH, M. GIRAUD et J. COOPER, J. Chem. Phys. 65, 1256 (1976).  
C.J. TSAO et B. CURNUTTE, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 2, 41 (1962).



## DEUXIEME CHAPITRE

*"Les potentiels intermoléculaires"*



Considérons deux molécules (notées 1 et 2 placées, dans le vide, à une distance  $R$  l'une de l'autre. Quelle énergie a-t-il fallu mettre en jeu pour réaliser une telle configuration en partant de  $R = \infty$  ? Pour faire les calculs correspondants, il faut distinguer le cas des forces à long rayon d'action de celui des forces à court rayon d'action (ROBERT et GALATRY (1975)).

# 1) Energie d'interaction à longue distance (méthode de perturbation)

En l'absence de recouvrement des nuages électroniques, l'hamiltonien du système total s'écrit :

$$H = H^{(1)} + H^{(2)} + U_{12}$$

où  $H^{(1)}$  et  $H^{(2)}$  sont les hamiltoniens des molécules 1 et 2 isolées et  $U_{12}$  est l'énergie coulombienne entre toutes les charges des deux molécules 1 et 2. Soient  $E_i^{(1)}$  ( $E_j^{(2)}$ ) et  $\psi_i^{(1)}$  ( $\psi_j^{(2)}$ ) les énergies propres et fonctions propres de  $H^{(1)}$  (respectivement  $H^{(2)}$ ). Soit  $V(R)$  l'énergie potentielle intermoléculaire entre les molécules 1 et 2 définie par :

$$V(R) = E_0(R) - E_0^{(1)} - E_0^{(2)}$$

En utilisant un traitement de perturbation par rapport à l'hamiltonien non perturbé  $H^{(1)} + H^{(2)}$ , il vient :

$$V(R) = (\psi_0^{(1)} \psi_0^{(2)} | U_{12} | \psi_0^{(1)} \psi_0^{(2)}) + \sum_{i,j} \frac{|(\psi_0^{(1)} \psi_0^{(2)} | U_{12} | \psi_i^{(1)} \psi_j^{(2)})|^2}{(E_0^{(1)} + E_0^{(2)}) - (E_i^{(1)} + E_j^{(2)})} + \dots$$

Dans cette expression, le terme du premier ordre correspond à la moyenne de l'énergie coulombienne, moyenne calculée lorsque les deux molécules sont dans leur état fondamental. Il définit l'énergie électrostatique des deux molécules en présence.

Le terme du second ordre contient deux types de contributions :

- a) si  $\psi_i^{(1)} \equiv \psi_0^{(1)}$  (mais  $\psi_j^{(2)} \neq \psi_0^{(2)}$  ou vice-versa), cette contribution correspond à l'énergie d'induction car l'une des molécules reste dans son état fondamental alors que l'autre subit une déformation.
- b) si  $\psi_i^{(1)} = \psi_0^{(1)}$  et  $\psi_j^{(2)} \neq \psi_0^{(2)}$ , les deux molécules sont déformées mettant en jeu une énergie de dispersion.

Les termes d'ordre supérieur correspondent à des contributions d'ordre très élevés et ne sont généralement pas pris en compte. Ils n'apparaîtront en aucune manière dans la suite de ce travail.

## 2) Energie d'interaction à courte distance

(voir GAYDAENKO et NIKULIN (1970), GORDON et KIM (1972 ; 1974)).

Il n'existe aucune approche analytique de cette énergie d'interaction. Des calculs *ab initio* ont été effectués pour des systèmes à faible nombre d'électrons tels que  $H_2$  (PATCH (1973)). Pour les autres systèmes, on utilise des modèles (c'est le cas dans ce travail). Des méthodes de calculs numériques approchés ont cependant été mises au point très récemment par GORDON et KIM et appliquées à certaines molécules simples.

Après avoir rappelé brièvement l'origine du modèle "atome-atome" utilisé antérieurement en phase dense (solide et liquide) de manière numérique, nous établirons pour le cas des gaz une formulation analytique de ce potentiel empirique basée sur la seule connaissance des paramètres moléculaires (BONAMY(1976)). Le modèle "atome-atome" consiste à décrire les forces de dispersion et les forces répulsives à courte distance à partir des interactions entre chacun des atomes présents dans le système considéré, l'interaction entre ces atomes étant exprimée par un potentiel de "LENNARD-JONES".

Ensuite, nous présenterons le calcul des énergies de dispersion à longue distance, en rappelant les résultats antérieurs pour un couple molécule

linéaire-atome puis pour un couple formé de deux molécules linéaires. Dans ce dernier cas nous comparerons les formes obtenues par la méthode variationnelle, la méthode de perturbation et la méthode atome-atome. Par ailleurs nous avons étendu la méthode variationnelle au calcul de l'énergie de dispersion pour un couple formé d'une molécule toupie symétrique et d'un atome de gaz rare (BONAMY (1970)) en particulierisant les résultats au cas de l'ammoniac dont l'étude fera l'objet du §. III.1.

En ce qui concerne l'énergie électrostatique et l'énergie d'induction nous adopterons dans la suite la formulation de ROBERT<sup>2</sup>(1969) qui exprime le potentiel intermoléculaire développé par BUCKINGHAM (1967) en termes d'harmoniques sphériques.



## II-1. LE POTENTIEL "ATOME-ATOME"



L'objet de ce chapitre est d'introduire une autre description des interactions moléculaires, calquée sur les récentes études correspondantes en phase solide et liquide. KUAN (1970) proposa un modèle de potentiel empirique entre paires d'atomes et montra que ce potentiel, dit "atome-atome" prévoyait de façon satisfaisante les orientations moléculaires dans le solide  $\alpha$ -N<sub>2</sub>. Auparavant, la partie anisotrope du potentiel intermoléculaire entre molécules diatomiques homopolaires était décrite par la seule interaction quadrupole-quadrupole (WALMSLEY (1964) ; SCHNEPP (1969)). Ce type d'interaction ne permettait pas d'interpréter les résultats expérimentaux de manière crédible.

Le potentiel atome-atome fut ensuite utilisé en dynamique moléculaire pour simuler un liquide de molécules diatomiques homonucléaires rigides (QUENTREC (1971) ; BAROJAS (1973)). Cette méthode permit la détermination de nombreuses propriétés thermodynamiques (la fonction de corrélation à l'équilibre, les coefficients de self-diffusion et la fonction d'auto-corrélation de la vitesse). La validité du potentiel fut testée avec succès sur l'azote liquide pour lequel les paramètres moléculaires sont bien définis et les résultats expérimentaux sont crédibles.

Dans les solides et les liquides, on comprend aisément la nécessité de prendre en compte la dépendance angulaire des forces répulsives. Le potentiel atome-atome traduit de manière empirique les interactions à courtes distances. Il est complémentaire du potentiel électrostatique qui décrit les interactions à plus longue portée. Il semble que ce même modèle soit également approprié dans le cas des gaz. En effet, pour les grandes valeurs de  $|m|$ , les forces à courte distance jouent un rôle important dans les mécanismes d'élargissement (BIRNBAUM (1967)).

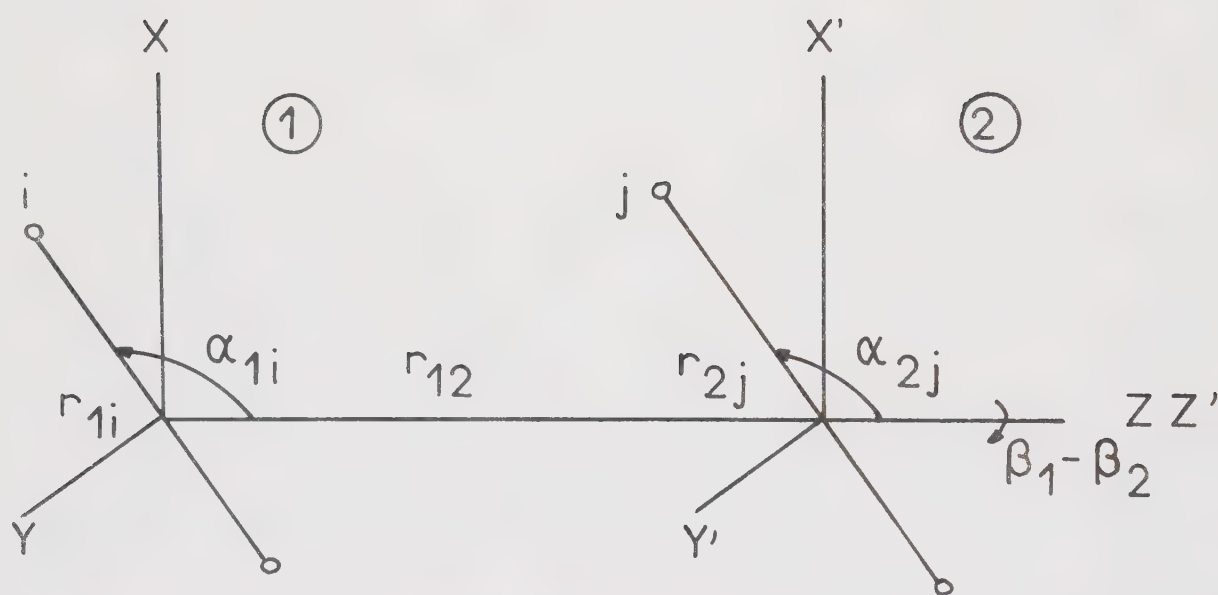


Fig . B1

## FORMULATION GÉNÉRALE

L'interaction entre deux molécules 1 et 2 peut s'exprimer, à un instant donné, à l'aide du potentiel de LENNARD-JONES comme suit :

$$\phi(r_{12}) = \sum_{i,j} \left( \frac{a_{ij}}{r_{1i,2j}^{12}} - \frac{e_{ij}}{r_{1i,2j}^6} \right) = \sum_{i,j} E_{ij} \left\{ \left( \frac{r_{\omega ij}}{r_{1i,2j}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_{\omega ij}}{r_{1i,2j}} \right)^6 \right\} \quad (\text{II .1.1})$$

relation dans laquelle  $r_{12}$  est la distance entre les centres de masse des deux molécules,  $i$  représente le  $i^{\text{ème}}$  atome de la molécule 1 et  $j$  le  $j^{\text{ème}}$  atome de la molécule 2,  $r_{1i,2j}$  est la distance entre eux-ci,  $d_{ij}$  et  $e_{ij}$  (ou  $E_{ij}$  et  $r_{\omega ij}$  sont les paramètres d'énergie. L'orientation des molécules est repérée par les angles  $(\alpha_{1i}, \beta_1)$  et  $(\alpha_{2j}, \beta_2)$  respectivement ( $\beta$  représente la différence  $\beta_2 - \beta_1$  (cf. Fig. B1 ). Dans une géométrie donnée, la distance  $r_{1i,2j}$  est une fonction des paramètres angulaires des deux molécules et s'exprime par : (HIRSCHFELDER (1967))

$$\frac{1}{r_{1i,2j}} = \sum_{j_1=0}^{\infty} \sum_{j_2=0}^{\infty} \sum_{m=-j_1}^{+j_2} B_{j_1,j_2}^{|m|} (r_{1i}, r_{2j}, r_{12}) \times P_{j_1}^m(\cos \alpha_1) P_{j_2}^m(\cos \alpha_2) e^{im(\beta_2 - \beta_1)}, \quad (\text{II .1.2})$$

relation dans laquelle la rigidité des deux molécules diatomiques est prise en compte en imposant les contraintes :  $\alpha_{11} = \alpha_{12} = \alpha_1$  et  $r_{12} = -r_{11}$  (et des relations analogues pour la 2<sup>nde</sup> molécule).

$$\text{si } r_{12} > r_{1i} + r_{2j}$$

T A B L E A U B. I.

| $j_1$ | $j_2$ | $m$ | $B_{j_1, j_2}^{ m }$                           | $P_{j_1}^m(\cos \alpha_1) P_{j_2}^m(\cos \alpha_2) e^{im(\beta_2 - \beta_1)}$ |
|-------|-------|-----|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 0     | 0     | 0   | $\frac{1}{r_{12}}$                             | $4\pi Y_0^0(1) Y_0^0(2)$                                                      |
| 1     | 0     | 0   | $\frac{r_{1i}}{r_{12}^2}$                      | $\frac{4\pi}{\sqrt{3}} Y_1^0(1) Y_0^0(2)$                                     |
| 0     | 1     | 0   | $-\frac{r_{2j}}{r_{12}^2}$                     | $\frac{4\pi}{\sqrt{3}} Y_0^0(1) Y_1^0(2)$                                     |
| 2     | 0     | 0   | $\frac{r_{1i}^2}{r_{12}^3}$                    | $\frac{4\pi}{\sqrt{5}} Y_2^0(1) Y_0^0(2)$                                     |
| 0     | 2     | 0   | $\frac{r_{2j}^2}{r_{12}^3}$                    | $\frac{4\pi}{\sqrt{5}} Y_0^0(1) Y_2^0(2)$                                     |
| 1     | 1     | 1   | $\frac{1}{2} \frac{r_{1i} r_{2j}}{r_{12}^3}$   | $-\frac{8\pi}{3} Y_1^{-1}(1) Y_1^1(2)$                                        |
| 1     | 1     | 0   | $-2 \frac{r_{1i} r_{2j}}{r_{12}^3}$            | $\frac{4\pi}{3} Y_1^0(1) Y_1^0(2)$                                            |
| 1     | 1     | -1  | $\frac{1}{2} \frac{r_{1i} r_{2j}}{r_{12}^3}$   | $-\frac{8\pi}{3} Y_1^1(1) Y_1^{-1}(2)$                                        |
| 3     | 0     | 0   | $\frac{r_{1i}^3}{r_{12}^4}$                    | $\frac{4\pi}{\sqrt{7}} Y_3^0(1) Y_0^0(2)$                                     |
| 0     | 3     | 0   | $-\frac{r_{2j}^3}{r_{12}^4}$                   | $\frac{4\pi}{\sqrt{7}} Y_0^0(1) Y_3^0(2)$                                     |
| 2     | 1     | 1   | $\frac{1}{2} \frac{r_{1i}^2 r_{2j}}{r_{12}^4}$ | $-\frac{8\pi}{\sqrt{5}} Y_2^{-1}(1) Y_1^1(2)$                                 |
| 2     | 1     | 0   | $-3 \frac{r_{1i}^2 r_{2j}}{r_{12}^4}$          | $\frac{4\pi}{\sqrt{15}} Y_2^0(1) Y_1^0(2)$                                    |
| 2     | 1     | -1  | $\frac{1}{2} \frac{r_{1i}^2 r_{2j}}{r_{12}^4}$ | $-\frac{8\pi}{\sqrt{5}} Y_2^1(1) Y_1^{-1}(2)$                                 |

|   |   |    |                                                   |                                                         |
|---|---|----|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1 | 2 | 1  | $-\frac{1}{2} \frac{r_{1i}^2 r_{2j}^2}{r_{12}^4}$ | $-\frac{8\pi}{\sqrt{5}} \gamma_1^{-1}(1) \gamma_2^1(2)$ |
| 1 | 2 | 0  | $3 \frac{r_{1i}^2 r_{2j}^2}{r_{12}^4}$            | $\frac{4\pi}{\sqrt{15}} \gamma_1^0(1) \gamma_2^0(2)$    |
| 1 | 2 | -1 | $-\frac{1}{2} \frac{r_{1i}^2 r_{2j}^2}{r_{12}^4}$ | $-\frac{8\pi}{\sqrt{5}} \gamma_1^1(1) \gamma_2^{-1}(2)$ |

$$B_{j_1, j_2}^{|m|} (r_{1i}, r_{2j}, r_{12}) = \frac{(-1)^{j_2+m} (j_1 + j_2)!}{(j_1 + m)! (j_2 + m)!} \times \frac{r_{1i}^{j_1} r_{2j}^{j_2}}{r_{12}^{j_1+j_2+1}} \quad (\text{II .1.3})$$

et

$$Y_{\ell}^m (\alpha, \beta) = i^{|m|} \sqrt{\frac{(2+1)(\ell-|m|)!}{4\pi (\ell+|m|)!}} P_{\ell}^m (\cos \alpha) e^{im\beta}$$

$$Y_{\ell}^m (\alpha, \beta) = (-1)^m Y_{\ell}^{-m} (\alpha, \beta)^*$$

On effectuera le développement de  $\frac{1}{r_{1i,2j}}$  jusqu'à l'ordre 3 et on discutera par la suite les conséquences physiques entraînées par cette troncature (cf. Tableau B.I.). En posant :

$$\frac{1}{r_{1i,2j}} = \frac{1}{r_{12}} \left\{ 1 + \frac{a}{r_{12}} + \frac{b}{r_{12}^2} + \frac{c}{r_{12}^3} \right\} = \frac{1}{r_{12}} \{1 + u\} \quad (\text{II .1.4})$$

l'expression (II .1.1) devient alors, à l'ordre d'approximation considéré :

$$\begin{aligned} \phi(r_{12}) = \sum_{i,j} \left\{ \frac{d_{ij}}{r_{12}^{12}} - \frac{e_{ij}}{r_{12}^6} \right\} + \left\{ \frac{12 a d_{ij}}{r_{12}^{13}} - \frac{6a e_{ij}}{r_{12}^7} \right\} \\ + \left\{ \frac{(12b + 66a^2)d_{ij}}{r_{12}^{14}} - \frac{(6b + 15 a^2)e_{ij}}{r_{12}^8} \right\} \\ + \left\{ \frac{(12c + 132 ab + 220 a^3)d_{ij}}{r_{12}^{15}} - \frac{(6c + 30 ab + 20 a^3)e_{ij}}{r_{12}^9} \right\}, \quad (\text{II .1.5}) \end{aligned}$$

expression que l'on peut encore écrire sous la forme condensée suivante :

$$\phi(r_{12}) = \sum_{i,j} \sum_{q=0}^3 \sum_{\substack{\ell_1=0 \\ \ell_2=0}}^3 \sum_{m_1=-\ell_1}^{+\ell_1} \sum_{m_2=-\ell_2}^{+\ell_2} \times$$

$$\left\{ \frac{q \begin{matrix} m_1 m_2 \\ D_{\ell_1 \ell_2} \end{matrix} d_{ij}}{r_{12}^{12+q}} - \frac{q \begin{matrix} m_1 m_2 \\ E_{\ell_1 \ell_2} \end{matrix} e_{ij}}{r_{12}^{6+q}} \right\} Y_{\ell_1}^{m_1}(\alpha_1, \beta_1) Y_{\ell_2}^{m_2}(\alpha_2, \beta_2) \quad (\text{II .1.6})$$

Les coefficients  $D$  et  $E$  sont donnés dans le tableau B.II .

Notons que :  $\ell_1 + \ell_2 = 3$  au maximum

et que :  $m_1$  et  $m_2 = \inf(\ell_1, \ell_2)$  (donc  $m_1$  et  $m_2 = 0, \pm 1$ ).

Le passage dans les axes de choc (cf. Fig. B2 ) s'opère alors au moyen de trois rotations repérées par les trois angles d'Euler  $\alpha, \beta, \gamma$  . Dans le cas présent on a  $\alpha = 0$ ,  $\beta = \pi - \psi$ ,  $\gamma = \frac{\pi}{2}$ . L'effet de ces rotations sur les harmoniques sphériques est le suivant :

$$R Y_{\ell}^m(\alpha, \beta) = \sum_{m'} D_{m', m}^{\ell}(0, \pi - \psi, \frac{\pi}{2}) Y_{\ell}^{m'}(\theta, \phi) \quad (\text{II .1.7})$$

Les éléments  $D_{m', m}^{\ell}$  de la matrice de rotation  $D$  sont donnés dans le tableau B.III.

Finalement :

$$\begin{aligned} \phi(r_{12}) = & \sum_{i,j} \left( \frac{D_{00}^{00} d_{ij}}{r_{12}^2} - \frac{E_{00}^{00} e_{ij}}{r^6} \right) Y_0^0(1) Y_0^0(2) \\ & + \sum_{i,j} \left( \frac{D_{10}^{10} d_{ij}}{r_{12}^3} - \frac{E_{10}^{10} e_{ij}}{r^7} \right) \sum_{m'=-1}^1 D_{m', 0}^1 Y_1^{m'}(1) Y_0^0(2) \\ & + \sum_{i,j} \left( \frac{D_{20}^{20} d_{ij}}{r_{12}^4} - \frac{E_{20}^{20} e_{ij}}{r^8} \right) \sum_{m'=-2}^2 D_{m', 0}^2 Y_2^{m'}(1) Y_0^0(2) \\ & + \sum_{i,j} \left( \frac{D_{11}^{20} d_{ij}}{r_{12}^4} - \frac{E_{11}^{20} e_{ij}}{r^8} \right) \sum_{\substack{m'_1=-1 \\ m'_2=-1}}^1 \{ D_{m'_1, 0}^1 D_{m'_2, 0}^1 \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{13} D_{m_1'-1}^1 D_{m_2'}^1 + \frac{1}{13} D_{m_1'}^1 D_{m_2'-1}^1 \} Y_1^{m_1'}(1) Y_1^{m_2'}(2) \\
 & + \sum_{i,j} \left( \frac{3 D_{30}^{00} d_{ij}}{r^{15}} - \frac{3 E_{30}^{00} e_{ij}}{r^9} \right) \sum_{m_1'=-3}^3 D_{m_1',0}^3 Y_3^{m_1'}(1) Y_0^0(2) \\
 & + \sum_{i,j} \left( \frac{3 D_{10}^{00} d_{ij}}{r^{15}} - \frac{3 E_{10}^{00} e_{ij}}{r^9} \right) \sum_{m_1'=-1}^1 D_{m_1',0}^1 Y_1^{m_1'}(1) Y_0^0(2) \\
 & + \sum_{i,j} \left( \frac{3 D_{21}^{00} d_{ij}}{r^{15}} - \frac{3 E_{21}^{00} e_{ij}}{r^9} \right) \sum_{\substack{m_1'=-2 \\ m_2'=-1}}^{21} \{ D_{m_1',0}^2 D_{m_2',0}^1 \\
 & + \frac{\sqrt{3}}{14} D_{m_1'-1}^2 D_{m_2',1}^1 + \frac{\sqrt{3}}{14} D_{m_1',1}^2 D_{m_2'-1}^1 \} Y_2^{m_1'}(1) Y_1^{m_2'}(2) \\
 & + \sum_{i,j} \left( \frac{3 D_{12}^{00} d_{ij}}{r^{15}} - \frac{3 E_{12}^{00} e_{ij}}{r^9} \right) \sum_{\substack{m_1'=-1 \\ m_2'=-2}}^{1 \ 2} \{ D_{m_1',0}^1 D_{m_2',0}^2 \\
 & + \frac{\sqrt{3}}{14} D_{m_1'-1}^1 D_{m_2',1}^2 + \frac{\sqrt{3}}{14} D_{m_1',1}^1 D_{m_2'-1}^2 \} Y_1^{m_1'}(1) Y_2^{m_2'}(2)
 \end{aligned} \tag{II .1.8}$$

Nous avons omis dans ce développement les termes en  $Y_0^0(1) Y_j^m(2)$  qui ne contribuent pas à l'élargissement des raies. Dans l'expression (II .1.8) ci-dessus par souci de simplification de l'écriture, les angles  $(\theta_1, \phi_1)$  et  $(\theta_2, \phi_2)$  sont notés simplement (1) et (2) respectivement.

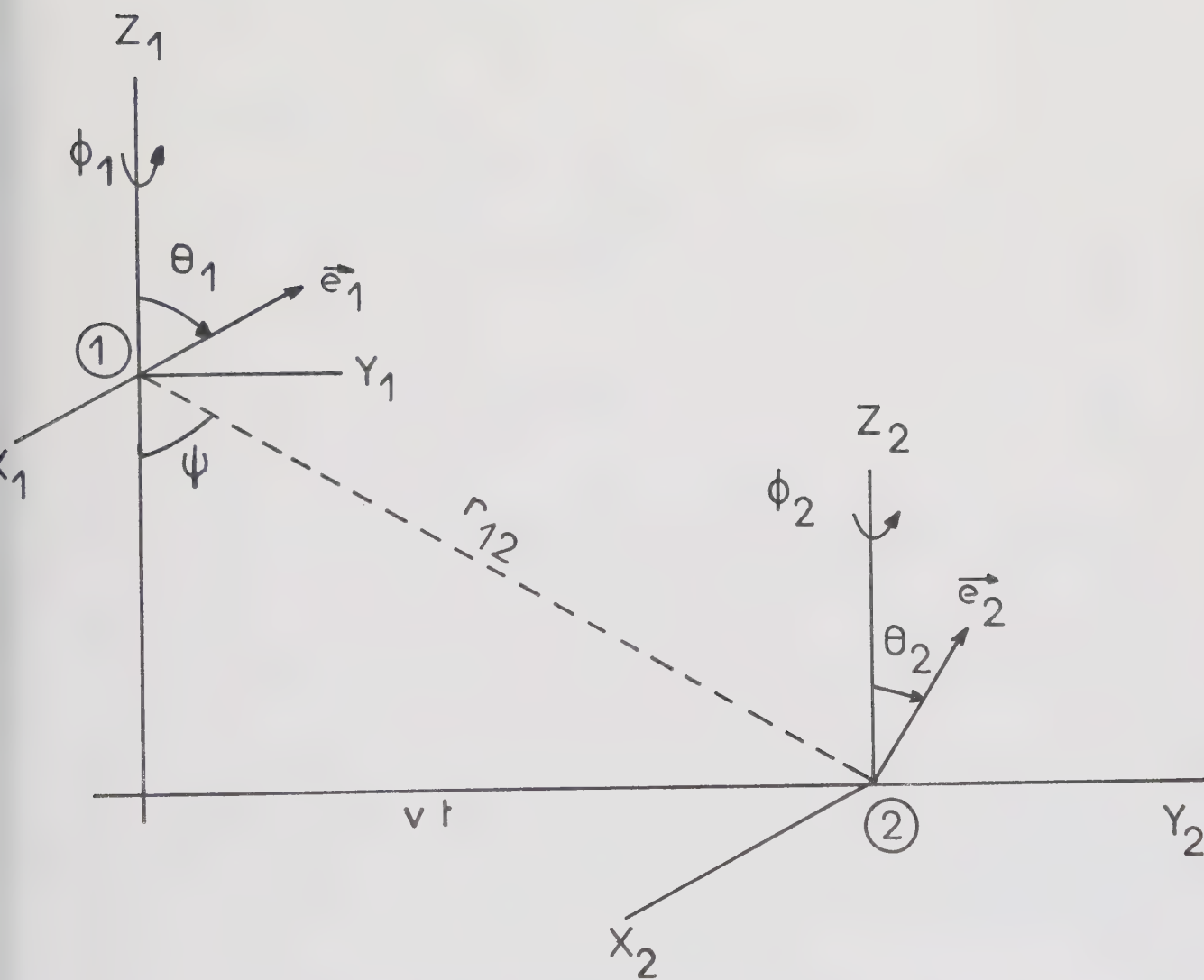


Fig. B2

T A B L E A U B. II.

Coefficients  $q \begin{smallmatrix} m_1 m_2 \\ \ell_1 \ell_2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} i, j \end{smallmatrix}$  et  $q \begin{smallmatrix} m_1 m_2 \\ \ell_1 \ell_2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} i, j \end{smallmatrix}$

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $q = 0 \quad {}^0D_{00}^{00} = 4 \pi$                                                                                                                                                                                                                                                                                                | ${}^0E_{00}^{00} = 4 \pi$                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| $q = 1 \quad {}^1D_{00}^{00} = \frac{48 \pi}{\sqrt{3}} r_{1i}$<br><br>${}^1D_{01}^{00} = - \frac{48 \pi}{\sqrt{3}} r_{2j}$                                                                                                                                                                                                           | ${}^1E_{10}^{00} = \frac{24 \pi}{\sqrt{3}} r_{1i}$<br><br>${}^1E_{01}^{00} = - \frac{24 \pi}{\sqrt{3}} r_{2j}$                                                                                                                                                                                                   |
| $q = 2 \quad {}^2D_{00}^{00} = 88 \pi (r_{1i}^2 + r_{2j}^2)$<br><br>${}^2D_{20}^{00} = \frac{224 \pi}{\sqrt{5}} r_{1i}^2$<br><br>${}^2D_{02}^{00} = \frac{224 \pi}{\sqrt{5}} r_{2j}^2$<br><br>${}^2D_{11}^{00} = - 208 \pi r_{1i} r_{2j}$<br><br>${}^2D_{11}^{-11} = {}^2D_{11}^{1-1} = - 16 \pi r_{1i} r_{2j}$                      | ${}^2E_{00}^{00} = 20 \pi (r_{1i}^2 + r_{2j}^2)$<br><br>${}^2E_{20}^{00} = \frac{64 \pi}{\sqrt{5}} r_{1i}^2$<br><br>${}^2E_{02}^{00} = \frac{64 \pi}{\sqrt{5}} r_{2j}^2$<br><br>${}^2E_{11}^{00} = - 56 \pi r_{1i} r_{2j}$<br><br>${}^2E_{11}^{-11} = {}^2E_{11}^{1-1} = - 8 \pi r_{1i} r_{2j}$                  |
| $q = 3 \quad {}^3D_{30}^{00} = \frac{3584 \pi}{5 \sqrt{7}} r_{1i}^3$<br><br>${}^3D_{03}^{00} = - \frac{3584 \pi}{5 \sqrt{7}} r_{2j}^3$<br><br>${}^3D_{10}^{00} = \frac{1232 \pi}{\sqrt{3}} (\frac{3}{5} r_{1i}^3 + r_{1i} r_{2j}^2)$<br><br>${}^3D_{01}^{00} = - \frac{1232 \pi}{\sqrt{3}} (\frac{3}{5} r_{2j}^3 + r_{1i}^2 r_{2j})$ | ${}^3E_{30}^{00} = \frac{128 \pi}{\sqrt{7}} r_{1i}^3$<br><br>${}^3E_{03}^{00} = - \frac{128 \pi}{\sqrt{7}} r_{2j}^3$<br><br>${}^3E_{10}^{00} = \frac{160 \pi}{\sqrt{3}} (\frac{3}{5} r_{1i}^3 + r_{1i} r_{2j}^2)$<br><br>${}^3E_{01}^{00} = - \frac{160 \pi}{\sqrt{3}} (\frac{3}{5} r_{2j}^3 + r_{1i}^2 r_{2j})$ |

$$3_{D21}^{00} = - \frac{3136 \pi}{\sqrt{15}} r_{1i}^2 r_{2j}$$

$$3_{D12}^{00} = \frac{3136 \pi}{\sqrt{15}} r_{1i} r_{2j}^2$$

$$3_{D21}^{-11} = 3_{D21}^{1-1} = - \frac{224 \pi}{\sqrt{5}} r_{1i}^2 r_{2j}$$

$$3_{D12}^{-11} = 3_{D12}^{1-1} = \frac{224 \pi}{\sqrt{5}} r_{1i} r_{2j}^2$$

$$3_{E21}^{00} = - \frac{512 \pi}{\sqrt{15}} r_{1i}^2 r_{2j}$$

$$3_{E12}^{00} = \frac{512 \pi}{\sqrt{15}} r_{1i} r_{2j}^2$$

$$3_{E21}^{-11} = 3_{E21}^{1-1} = - \frac{64 \pi}{\sqrt{5}} r_{1i}^2 r_{2j}$$

$$3_{E12}^{-11} = 3_{E12}^{1-1} = \frac{64 \pi}{\sqrt{5}} r_{1i} r_{2j}^2$$

TABLEAU B.III.

$j = 1 \quad D_{m', m}^1$

|          | $m' = -1$                                   | $m' = 0$                      | $m' = 1$                                     |
|----------|---------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|
| $m = -1$ | $i \left( \frac{1 - \cos \psi}{2} \right)$  | $\frac{\sin \psi}{\sqrt{2}}$  | $- i \left( \frac{1 + \cos \psi}{2} \right)$ |
| $m = 0$  | $-i \frac{\sin \psi}{\sqrt{2}}$             | $-\cos \psi$                  | $- i \frac{\sin \psi}{\sqrt{2}}$             |
| $m = 1$  | $+i \left( \frac{1 + \cos \psi}{2} \right)$ | $-\frac{\sin \psi}{\sqrt{2}}$ | $- i \left( \frac{1 - \cos \psi}{2} \right)$ |

$j = 2 \quad D_{m', m}^2$

|           | $m = -1$                                            | $m = 0$                           | $m = 1$                                             |
|-----------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $m' = -2$ | $\sin \psi \left( \frac{1 - \cos \psi}{2} \right)$  | $-\frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \psi$ | $\sin \psi \left( \frac{1 + \cos \psi}{2} \right)$  |
| $m' = -1$ | $-\frac{i}{2} (1 - \cos \psi) (1 + 2 \cos \psi)$    | $\frac{i\sqrt{6}}{4} \sin 2\psi$  | $\frac{i}{2} (1 + \cos \psi) (1 - 2 \cos \psi)$     |
| $m' = 0$  | $-\frac{\sqrt{6}}{4} \sin 2\psi$                    | $\frac{1}{2} (3 \cos^2 \psi - 1)$ | $\frac{\sqrt{6}}{4} \sin 2\psi$                     |
| $m' = 1$  | $-\frac{i}{2} (1 + \cos \psi) (1 - 2 \cos \psi)$    | $\frac{i\sqrt{6}}{4} \sin 2\psi$  | $+\frac{i}{2} (1 - \cos \psi) (1 + 2 \cos \psi)$    |
| $m' = 2$  | $-\sin \psi \left( \frac{1 + \cos \psi}{2} \right)$ | $-\frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \psi$ | $-\sin \psi \left( \frac{1 - \cos \psi}{2} \right)$ |

$j = 3 \quad D_{m', m}^3$

|           | $m = -1$ | $m = 0$                                               | $m = 1$ |
|-----------|----------|-------------------------------------------------------|---------|
| $m' = -3$ |          | $i \frac{\sqrt{5}}{4} \sin^3 \psi$                    |         |
| $m' = -2$ |          | $\sqrt{\frac{15}{8}} \sin^2 \psi \cos \psi$           |         |
| $m' = -1$ |          | $-i \frac{\sqrt{3}}{4} \sin \psi (5 \cos^2 \psi - 1)$ |         |
| $m' = 0$  |          | $\frac{1}{2} (3 \cos \psi - 5 \cos^3 \psi)$           |         |
| $m' = 1$  |          | $-i \frac{\sqrt{3}}{4} \sin \psi (5 \cos^2 \psi - 1)$ |         |
| $m' = 2$  |          | $\sqrt{\frac{15}{8}} \sin^2 \psi \cos \psi$           |         |
| $m' = 3$  |          | $i \frac{\sqrt{5}}{4} \sin^3 \psi$                    |         |

## II-2. LE POTENTIEL DE DISPERSION



Le problème qui se pose ici est celui du calcul effectif des divers paramètres moléculaires qui interviennent dans l'énergie potentielle de dispersion. Pour effectuer ce calcul, plusieurs méthodes sont possibles : la première méthode, basée sur un développement de perturbation par rapport à l'énergie potentielle d'interaction coulombienne a été développée par BUCKINGHAM (1965, 1967). Cependant, la théorie de perturbation nécessite une détermination préalable des états excités des molécules en présence, laquelle n'est évitée en pratique que par l'approximation d'UNSOLD (LONDON (1937)). La seconde méthode consiste à déterminer analytiquement l'énergie de dispersion par une méthode variationnelle qui permet ensuite l'évaluation numérique des paramètres caractérisant l'interaction et présente l'avantage de ne nécessiter que la connaissance de l'état électronique fondamental du couple en interaction. Un calcul au premier ordre de dispersion en  $R^{-6}$  a été fait par MARGENAU (1939) pour deux atomes. HERMAN (1966) puis ROBERT<sup>1</sup>(1969) ont obtenu une expression de l'énergie de dispersion jusqu'au terme  $R^{-8}$  inclus, pour des couples constitués d'une molécule linéaire et d'un atome. La même méthode est appliquée ici au cas de deux molécules linéaires puis au cas d'une molécule toupie symétrique interagissant avec un atome moyennant certaines modifications tenant compte des symétries dans la distribution spatiale des charges électroniques des molécules considérées. Une troisième méthode enfin, est la méthode "atome-atome" qui vient d'être présentée dans le paragraphe précédent. Une comparaison numérique entre ces trois approches du potentiel de dispersion a été effectuée pour le couple HD-HD jusqu'à l'ordre  $R^{-7}$  inclus, ordre jusqu'auquel ont été traités les deux premiers développements.

## II-2.1. FORMULATION GENERALE

Le calcul de la moyenne de l'hamiltonien  $H$  est effectué dans la base des fonctions électroniques approchées  $\chi$  qui possèdent les mêmes propriétés de symétrie que le système physique considéré. Par souci de simplification de l'écriture, appelons  $\psi_{00}$  et  $E_{00}$  la fonction propre et l'énergie propre relatives à l'état électronique fondamental du couple. Soit  $v$  une fonction variationnelle (HERMAN (1966)).

$$\chi = \psi_{00} (1 + v) \quad (\text{II.2.1})$$

L'énergie d'interaction binaire s'écrit alors :

$$\begin{aligned} V &= \frac{(\chi | H | \chi)}{(\chi | \chi)} - E_{00} \\ &= \frac{(\psi_{00} | U | \psi_{00}) + (\psi_{00} | 2v U | \psi_{00}) + \frac{\hbar^2}{2m} (\psi_{00} | (\nabla v)^2 | \psi_{00})}{(\psi_{00} | (1 + v)^2 | \psi_{00})} \end{aligned} \quad (\text{II.2.2})$$

où  $m$  est la masse d'un électron, et  $U$  est le potentiel coulombien qui s'exprime dans un développement en série en fonction de la distance  $R^{ij}$  entre deux électrons  $i$  et  $j$  appartenant respectivement aux molécules 1 et 2 et des coordonnées  $x_{i,j}$ ,  $y_{i,j}$ ,  $z_{i,j}$  de ces électrons dans des trièdres liés à chaque molécule (MARGENAU (1939)) par :

$$U = \sum_{i,j} U^{ij} (x_{i,j}, y_{i,j}, z_{i,j}) \quad (\text{II.2.3})$$

Le choix de la fonction variationnelle est alors suggéré par la forme de  $U$ , soit :

$$v = \sum_{i,j} v^{ij} (x_{i,j}, y_{i,j}, z_{i,j}) \quad (\text{II.2.4})$$

L'énergie de dispersion est donnée par :

$$\begin{aligned}
 V_{\text{disp}} = & \sum_{i,j} \{ 2 (\psi_{00} | v^{ij} u^{ij} | \psi_{00}) \\
 & - (\psi_{00} | v^{ij} | \psi_{00}) (\psi_{00} | u^{ij} | \psi_{00}) \\
 & + \frac{\hbar^2}{2m} (\psi_{00} | (\frac{\partial v^{ij}}{\partial \alpha_i})^2 + (\frac{\partial v^{ij}}{\partial \alpha_j})^2 | \psi_{00}) \}
 \end{aligned}
 \tag{II.2.5}$$

où les indices  $\alpha$  et  $\beta$  désignent les axes  $x$ ,  $y$  ou  $z$  des molécules 1 et 2 respectivement.

## II-2.2. ENERGIE DE DISPERSION ENTRE DEUX MOLECULES LINEAIRES

### 1 - Méthode variationnelle

Le calcul détaillé du potentiel de dispersion entre deux molécules linéaires, basé sur une méthode variationnelle, a été effectué par GIRARDET (1971). Toutefois, afin d'aboutir à une cohérence totale avec le calcul de perturbation correspondant, nous avons dû modifier certaines expressions qui figurent dans la référence ci-dessus. Il vient alors :

$$\begin{aligned}
 V_{\text{disp.}}^{\text{var.}} = & - C_6 R^{-6} \left[ (4 \beta_{\downarrow\downarrow} + \beta_{//\downarrow} + \beta_{\downarrow//}) \right. \\
 & - 3 (\beta_{\downarrow\downarrow} - \beta_{//\downarrow}) \cos^2 \theta_1 - 3 (\beta_{\downarrow\downarrow} - \beta_{\downarrow//}) \cos^2 \theta_2 \\
 & \left. + (\beta_{\downarrow\downarrow} + \beta_{////} - \beta_{//\downarrow} - \beta_{\downarrow//}) (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi)^2 \right] \\
 & - C_6 R^{-7} \left[ (5 d_{\downarrow\downarrow}^{(1)} + d_{\downarrow//}^{(1)}) \cos \theta_1 - 4 (d_{\downarrow\downarrow}^{(1)} - d_{//\downarrow}^{(1)}) \cos^3 \theta_1 \right. \\
 & - 2 (d_{////}^{(1)} - d_{//\downarrow}^{(1)}) + 5 (d_{\downarrow\downarrow}^{(1)} - d_{\downarrow//}^{(1)}) \cos^2 \theta_2 \cos \theta_1 \\
 & + 6 (d_{////}^{(1)} + d_{\downarrow\downarrow}^{(1)} - d_{//\downarrow}^{(1)} - d_{\downarrow//}^{(1)}) \cos^2 \theta_2 \cos^3 \theta_1 \\
 & + (d_{////}^{(1)} - d_{//\downarrow}^{(1)}) + 2 (d_{\downarrow\downarrow}^{(1)} - d_{\downarrow//}^{(1)}) \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \cos \phi \\
 & - 7 (d_{////}^{(1)} + d_{\downarrow\downarrow}^{(1)} - d_{//\downarrow}^{(1)} - d_{\downarrow//}^{(1)}) \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \cos^2 \theta_1 \cos \phi \\
 & - 2 (d_{////}^{(1)} + d_{\downarrow\downarrow}^{(1)} - d_{//\downarrow}^{(1)} - d_{\downarrow//}^{(1)}) \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \cos \theta_1 \cos^2 \phi \\
 & \left. - \text{des termes analogues à ceux-ci dans lesquels les indices 1 et 2} \right. \\
 & \left. \text{sont intervertis} \right] \quad (II.2.6)
 \end{aligned}$$

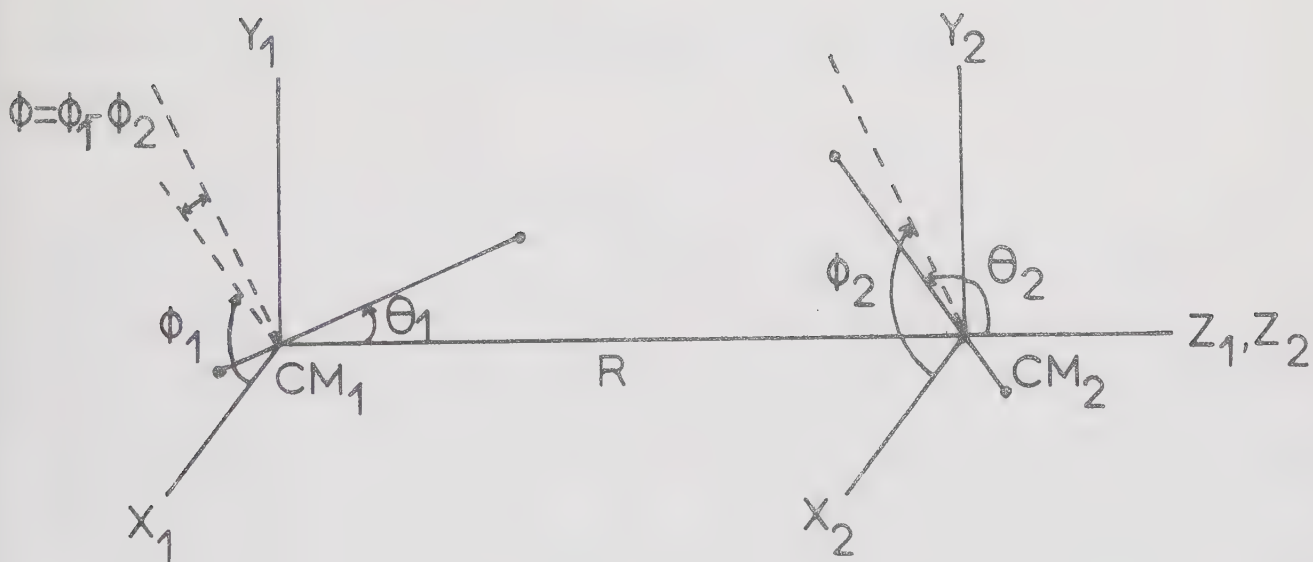


FIG. B 3

Dans cette expression, R est la distance intermoléculaire entre les centres de masse CM<sub>1</sub> et CM<sub>2</sub> des deux molécules et les angles  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  et  $\phi$  repèrent la position des axes des deux molécules par rapport à R (voir Fig. B 3)

Les paramètres normalisés  $\beta_{// //}$ ,  $\beta_{\downarrow \downarrow}$ ,  $\beta_{\downarrow //}$  et  $\beta_{// \downarrow}$  qui interviennent dans la contribution en R<sup>-6</sup> de l'équation (II.2.6) sont calculés à partir des relations :

$$\begin{aligned}\beta_{// //} &= \sum_{ij} N_{\beta_{// //}}^{ij} \\ \beta_{\downarrow \downarrow} &= \sum_{ij} N_{\beta_{\downarrow \downarrow}}^{ij} \\ \beta_{\downarrow //} &= \sum_{ij} N_{\beta_{\downarrow //}}^{ij} \\ \beta_{// \downarrow} &= \sum_{ij} N_{\beta_{// \downarrow}}^{ij}\end{aligned}\quad (II.2.7)$$

où  $N_{\beta}^{ij}$  (par exemple) =  $\frac{\beta_{// //}^{ij}}{\sum_{ij} \beta_{// //}^{ij}}$  est un paramètre normalisé que l'on obtient

à partir des expressions suivantes :

$$\beta_{// //}^{ij} = \frac{((\psi_0 | z_i^2 | \psi_0)^2 (\psi_0 | z_j^2 | \psi_0)^2 - (\psi_0 | z_i | \psi_0)^2 (\psi_0 | z_j | \psi_0)^2)^2}{(\psi_0 | z_i^2 | \psi_0) + (\psi_0 | z_j^2 | \psi_0)}$$

$$\beta_{\downarrow \downarrow}^{ij} = \frac{(\psi_0 | x_i^2 | \psi_0)^2 (\psi_0 | x_j^2 | \psi_0)^2}{(\psi_0 | x_i^2 | \psi_0) + (\psi_0 | x_j^2 | \psi_0)}$$

$$\beta_{\downarrow //}^{ij} = \frac{(\psi_0 | x_i^2 | \psi_0)^2 (\psi_0 | z_j^2 | \psi_0)^2}{(\psi_0 | x_i^2 | \psi_0) + (\psi_0 | z_j^2 | \psi_0)}$$

$$\beta_{// \downarrow}^{ij} = \frac{(\psi_0 | z_i^2 | \psi_0)^2 (\psi_0 | x_j^2 | \psi_0)^2}{(\psi_0 | z_i^2 | \psi_0) + (\psi_0 | x_j^2 | \psi_0)} \quad (II.2.8)$$

et de la valeur moyenne de  $\beta^{ij}$  définie par :

$$\beta^{ij} = \frac{6 (4 \beta_{\downarrow\downarrow}^{ij} + \beta_{// //}^{ij} + 2 \beta_{// \downarrow}^{ij} + 2 \beta_{\downarrow //}^{ij})}{9} \quad (\text{II.2.9})$$

Le coefficient  $C_6$  s'exprime (en C.G.S.) à partir de l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène  $E_H$  par :

$$C_6 = \sum_{i,j} 4 E_H \beta^{ij} \quad \text{avec} \quad E_H = \frac{e^2}{2 \cdot a_0} \quad (\text{II.2.10})$$

( $a_0$  étant le rayon de Böhr).

De même, les paramètres  $d_{// //}^{1(2)}$ ,  $d_{\downarrow\downarrow}^{1(2)}$ ,  $d_{\downarrow //}^{1(2)}$  et  $d_{// \downarrow}^{1(2)}$  figurant dans la contribution en  $R^{-7}$  de l'équation (II.2.6) ci-dessus et qui caractérisent l'anisotropie de distribution des charges dans les molécules 1 (ou 2) s'expriment par :

$$\begin{aligned} d_{// //}^{1(2)} &= 6 \sum_{i,j} \rho_i(j) N_{\beta // //}^{ij} \\ d_{\downarrow\downarrow}^{1(2)} &= 6 \sum_{i,j} \rho_i(j) N_{\beta \downarrow\downarrow}^{ij} \\ d_{\downarrow //}^{1(2)} &= 6 \sum_{i,j} \rho_i(j) N_{\beta \downarrow //}^{ij} \\ d_{// \downarrow}^{1(2)} &= 6 \sum_{i,j} \rho_i(j) N_{\beta // \downarrow}^{ij} \end{aligned} \quad (\text{II.2.11})$$

où  $\rho_i$  et  $\rho_j$  sont les distances entre le centre de gravité des masses et le centre des orbitales pour les molécules 1 et 2 respectivement.

## 2 - Méthode de perturbation

Cette méthode a été développée par BUCKINGHAM (1967) pour quelques cas simples puis étendue par AIGROT (1970) au cas de molécules plus complexes.

L'expression correspondante de l'énergie de dispersion est la suivante :

$$V_{\text{disp.}}^{\text{pert.}} = - \frac{3U_1 U_2 \alpha_1 \alpha_2}{2 (U_1 + U_2)} R^{-6} \left[ 1 - \frac{1}{6} \frac{(\alpha_{// \downarrow}^{-\alpha_{\downarrow}})_1}{\alpha_1} - \frac{1}{6} \frac{(\alpha_{// \downarrow}^{-\alpha_{\downarrow}})_2}{\alpha_2} \right]$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2} \frac{(\alpha_{//} - \alpha_{\perp})_1}{1} \cos^2 \theta_1 + \frac{1}{2} \frac{(\alpha_{//} - \alpha_{\perp})_2}{\alpha_2} \cos^2 \theta_2 \Big] \\
 & - \frac{3 U_1 U_2 \alpha_1 \alpha_2}{2(U_1 + U_2)} R^{-7} \left[ \left( 5 \frac{A_{1\perp}}{\alpha_1} - \frac{2 (\alpha_{//} - \alpha_{\perp})_2 A_{1\perp}}{3 \alpha_1 \alpha_2} \right) \cos \theta_1 \right. \\
 & + \left( \frac{2 A_{1//}}{\alpha_1} - \frac{8 A_{1\perp}}{3 \alpha_1} - \frac{2 (\alpha_{//} - \alpha_{\perp})_2 A_{1//}}{3 \alpha_1 \alpha_2} + \frac{8 (\alpha_{//} - \alpha_{\perp})_2 A_{1\perp}}{9 \alpha_1 \alpha_2} \right) \cos^3 \theta_1 \\
 & - \frac{(\alpha_{//} - \alpha_{\perp})_2}{\alpha_1 \alpha_2} \left( A_{1//} - \frac{10}{3} A_{1\perp} \right) \cos^2 \theta_2 \cos \theta_1 \\
 & + \frac{3 (\alpha_{//} - \alpha_{\perp})_2}{\alpha_1 \alpha_2} \left( A_{1//} - \frac{4}{3} A_{1\perp} \right) \cos^2 \theta_2 \cos^3 \theta_1 \\
 & + \frac{(\alpha_{//} - \alpha_{\perp})_2}{\alpha_1 \alpha_2} \left( \frac{1}{2} A_{1//} - \frac{4}{3} A_{1\perp} \right) \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \cos \phi \\
 & - \frac{7 (\alpha_{//} - \alpha_{\perp})_2}{\alpha_1 \alpha_2} \left( \frac{1}{2} A_{1//} - \frac{2}{3} A_{1\perp} \right) \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \cos^2 \theta_1 \cos \phi \\
 & + \frac{(\alpha_{//} - \alpha_{\perp})_2}{\alpha_1 \alpha_2} \left( A_{1//} - \frac{4}{3} A_{1\perp} \right) \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \cos \theta_1 \cos^2 \phi
 \end{aligned}$$

- des termes analogues à ceux-ci dans lesquels on intervertit les indices 1 et 2. ] (II.2.12)

La détermination des hyperpolarisabilités  $A_{//}$  et  $A_{\perp}$  qui suppose la connaissance de l'ensemble des états électroniques excités des molécules isolées est difficilement réalisable en pratique. Cependant, dans le cas présent, on peut obtenir

une expression approchée de l'équation (II.2.12) en identifiant les coefficients des méthodes de perturbation et de variation dans le cas d'une interaction molécule linéaire-atome (ROBERT<sup>1</sup>(1969)). Il vient alors :

$$V_{\text{disp.}}^{\text{pert.}} = - \frac{3 U_1 U_2 \alpha_1 \alpha_2}{2 (U_1 + U_2)} R^{-6} \left[ 1 - \frac{1}{2} \gamma_1 - \frac{1}{2} \gamma_2 + \frac{3}{2} \gamma_1 \cos^2 \theta_1 + \frac{3}{2} \gamma_2 \cos^2 \theta_2 \right]$$

$$- \frac{3 U_1 U_2 \alpha_1 \alpha_2}{2 (U_1 + U_2)} R^{-7} \left[ 6 d_{\perp}^{(1)} (1 - \frac{1}{2} \gamma_2) \cos \theta_1 \right.$$

$$+ 4 (d_{//}^{(1)} - d_{\perp}^{(1)}) (1 - \gamma_2) \cos^3 \theta_1$$

$$- 3 (2 d_{//}^{(1)} - 5 d_{\perp}^{(1)}) \gamma_2 \cos^2 \theta_2 \cos \theta_1$$

$$+ 18 (d_{//}^{(1)} - d_{\perp}^{(1)}) \gamma_2 \cos^2 \theta_2 \cos^3 \theta_1$$

$$+ 3 (d_{//}^{(1)} - 2 d_{\perp}^{(1)}) \gamma_2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \cos \phi$$

$$+ 21 (d_{//}^{(1)} - d_{\perp}^{(1)}) \gamma_2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \cos^2 \theta_1 \cos \phi$$

$$+ 6 d_{//}^{(1)} - d_{\perp}^{(1)}) \gamma_2 \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \cos \theta_1 \cos^2 \phi$$

$$- \text{des termes analogues obtenus en permutant les indices 1 et 2} \left. \right]$$

$$\text{avec : } \gamma = \frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{3 \alpha} \quad (\text{II.2.14})$$

$$\text{et : } A_{//} = 2 d_{//} \alpha \quad A_{\perp} = \frac{3 d_{\perp} \alpha}{2} \quad (\text{II.2.15})$$

### 3 - Méthode atome-atome

Une expression comparable du potentiel de dispersion peut être obtenue sous la forme (cf. éq. II. 1. 8 ).

$$V_{\text{disp.}}^{\text{at.at.}} = - R^{-6} \sum_{i,j} e_{ij} - 6 R^{-7} \sum_{i,j} (r_{1i} e_{ij} \cos \theta_1 - r_{2j} e_{ij} \cos \theta_2) \quad (\text{II.2.16})$$

### 4 - Discussion et comparaison numérique

Notons que l'expression de  $V_{\text{disp}}^{\text{var}}$  (éq. II. 2.6 ) comporte dans la partie en  $R^{-6}$  un terme proportionnel à  $(2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi)^2$  inexistant dans l'expression correspondante de  $V_{\text{disp}}^{\text{pert}}$ . Ce terme est en effet d'ordre supérieur aux autres termes retenus dans le développement exposé ici (terme en  $\gamma_1 \gamma_2$ ), par conséquent sa contribution à l'énergie de dispersion est tout à fait négligeable. Signalons toutefois qu'il a été pris en compte par VAN DER MERWE (1966) pour le calcul de l'énergie de dispersion entre des molécules asymétriques.

La partie attractive du potentiel "atome-atome" limité à l'ordre  $R^{-7}$  du développement apparaît particulièrement simple du fait que le centre de charges et le centre de masse des *atomes* sont naturellement confondus.

Une comparaison numérique des divers coefficients du potentiel de dispersion a été effectuée pour le couple HD-HD (cf. Tableau B-IV). Les valeurs correspondantes sont répertoriées dans le tableau BV.

Il est intéressant également de comparer au résultat d'origine

expérimentale  $V_{\text{Lennard-Jones}} = 4\epsilon\sigma^6$  la valeur moyenne prise sur toutes les orientations des deux molécules de la contribution en  $R^{-6}$  à l'énergie de dispersion. On obtient alors :

$$\frac{V^{\text{pert}}}{V_{\text{L.J.}}} = .86$$

$$\frac{V^{\text{var}}}{V_{\text{L.J.}}} = 1.036$$

$$\frac{V^{\text{at-at}}}{V_{\text{L.J.}}} = .94$$

L'incertitude habituelle sur le choix de la valeur de l'amplitude du terme de dispersion ne persiste donc pas dans le cas de HD puisque les trois méthodes présentées donnent sensiblement le même résultat (à moins de 15%).

L'examen du tableau B.V montre clairement que pour le couple HD-HD, le potentiel de dispersion peut être décrit de manière réaliste par le seul terme en  $R^{-7} \cos \theta$ . (Notons que l'on a fait figurer dans ce tableau les contributions en  $\cos \theta$  et  $\cos 3 \theta$  issues du terme en  $\cos^3 \theta$  selon la relation bien connue  $\cos^3 \theta = \frac{3}{4} \cos \theta + \frac{1}{4} \cos 3 \theta$ ). Les résultats obtenus par les trois méthodes sont tout à fait cohérents, ce qui renforce la crédibilité de l'application présentée dans le troisième chapitre.

TABLEAU B .IV

Constantes moléculaires de HD

|                                                                     |   |          |
|---------------------------------------------------------------------|---|----------|
| $U$ ( $10^{-11}$ ergs)                                              | a | 2.496    |
| $\alpha$ ( $10^{-25}$ cm <sup>3</sup> )                             | b | 7.9      |
| $\alpha_{//}$ ( $10^{-25}$ cm <sup>3</sup> )                        | b | 9.3      |
| $\alpha_{\perp}$ ( $10^{-25}$ cm <sup>3</sup> )                     | b | 7.1      |
| $d_{//}$ (Å)                                                        | c | .16      |
| $d_{\perp}$ (Å)                                                     | c | .10      |
| $\beta_{\perp\perp}$                                                | d | .1197    |
| $\beta_{//\perp} = \beta_{\perp//}$                                 | d | .1835    |
| $\beta_{// //}$                                                     | d | .2873    |
| $\beta$ (a <sub>0</sub> <sup>6</sup> )                              | d | 7.3648   |
| $d_{\perp\perp}$ (Å)                                                | d | .0887    |
| $d_{\perp//} = d_{//\perp}$ (Å)                                     | d | .1359    |
| $d_{// //}$ (Å)                                                     | d | .2128    |
| $r_{11} = r_{21}$ (Å)                                               | e | - .24695 |
| $r_{12} = r_{22}$ (Å)                                               | e | .49389   |
| $e_{11} = e_{12} = e_{21} = e_{22}$<br>(k cal Å <sup>6</sup> /mole) | e | 46       |
| $\epsilon$ ( $10^{-16}$ ergs)                                       | b | 50.6     |
| $\sigma$ (Å)                                                        | b | 2.96     |

a L. ESSEN, Proc. Phys. Soc. (London), B 66, 189 (1953).

b J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS and R.B. BIRD, *Molecular theory of Gases and Liquids* (Wiley, New York, 1967).

c Ces valeurs moyennées sur tous les gaz rares ont été obtenues à l'aide des relations données par ROBERT (1969). On a supposé que la molécule HD possède les mêmes orbitales électroniques que la molécule  $H_2$  et que pour configuration électronique de l'état fondamental, on a :

$$(x_j^2) = .761 a_0^2, \quad (z_j^2) = 1.019 a_0^2$$

(W. KOLOS and C.C.J. ROOZTHAAN, Rev. of Mod. Phys. 32, 219 (1960)).

et  $\rho_j = .12347 \text{ \AA}^3$  ( $a_0 = .52917 \text{ \AA}$ )

d Valeurs obtenues à partir des relations du §. II.2.2.1 et des quantités ci-dessus.

e OOBATAKE (1972).

TABLEAU B.v

Coefficients des différents termes de  $V_{\text{disp}}$

|                    |                                                                    | $V^{\text{per}}$ | $V^{\text{var}}$ | $V^{\text{at-at}}$ |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|--------------------|
| Termes en $R^{-6}$ | terme constant                                                     | .907             | .8457            | 1                  |
|                    | $\cos^2 \theta_1$                                                  | .139             | .19145           |                    |
|                    | $(2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\phi)^2$ |                  | .040             |                    |
|                    | $\cos\theta_1$                                                     | .736             | .720             | .741               |
| Termes en $R^{-7}$ | $\cos 3\theta_1$                                                   | .054             | .047             |                    |
|                    | $\cos^2 \theta_2 \cos \theta_1$                                    | .05              | .0828            |                    |
|                    | $\cos^2 \theta_2 \cos^3 \theta_1$                                  | .100             | .1776            |                    |
|                    | $\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_2 \cos\phi$                  | - .0112          | - .0176          |                    |
|                    | $\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_2 \cos^2 \theta_1 \cos\phi$  | - .118           | - .2076          |                    |
|                    | $\sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \cos\theta_1 \cos^2 \phi$         | - .0333          | - .0593          |                    |

## II-2.3. ENERGIE DE DISPERSION ENTRE UNE MOLECULE TOUPIE SYMETRIQUE (NH<sub>3</sub>) ET UN ATOME (He)

L'expression de l'énergie de dispersion binaire, déduite de la théorie de LONDON est de la forme :

$$V_{\text{disp}} = \sum_{i,j} V_{\text{disp}}^{ji} = - \sum_{i,j} C_6^{ji} R_j^{-6} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \gamma_6^{ji} + \frac{3}{2} \gamma_6^{ji} \cos^2 \theta_j \right\} \quad (\text{II.2.17})$$

où l'indice  $i$  se rapporte aux orbitales de la molécule sphérique et  $j$  à celles de la molécule toupie symétrique.  $R_j$  est la distance entre les centroïdes des orbitales  $i$  et  $j$ ,  $\theta_j$  est l'angle entre  $R_j$  et l'axe de la molécule polaire.

$C_6^{ji}$  et  $\gamma_6^{ji}$  dépendent de la structure électronique des molécules en interaction.

Après l'explicitation du potentiel pour un couple toupie symétrique-atome (BONAMY (1970)) nous présenterons une application numérique relative au couple NH<sub>3</sub>-gaz rare.

La molécule NH<sub>3</sub> comporte 10 électrons. Il est possible (cf. VAN VLECK (1935)) de représenter la structure électronique de la molécule par des orbitales équivalentes qui ont en général un caractère plus localisé que les orbitales moléculaires. Dans le cas présent, une orbitale dite "lone-pair"  $\chi(\ell)$  est dirigée selon l'axe de symétrie de la molécule et trois orbitales de liaison ("bond")  $\chi(b_i)$  ( $i = 1, 3$ ) sont dirigées selon les trois liaisons NH. Ces orbitales équivalentes s'expriment comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques  $\phi$  (DUNCAN (1953, 1957)). Le système de référence est celui de la figure B4. Chacune des liaisons NH, fait l'angle  $\alpha$  avec l'axe de symétrie de la molécule et les projections de deux d'entre elles sur le plan XY font l'angle  $\psi$  avec la direction OX. Les interactions des électrons 1s de l'atome d'azote sont négligées de sorte que chaque orbitale équivalente comporte deux

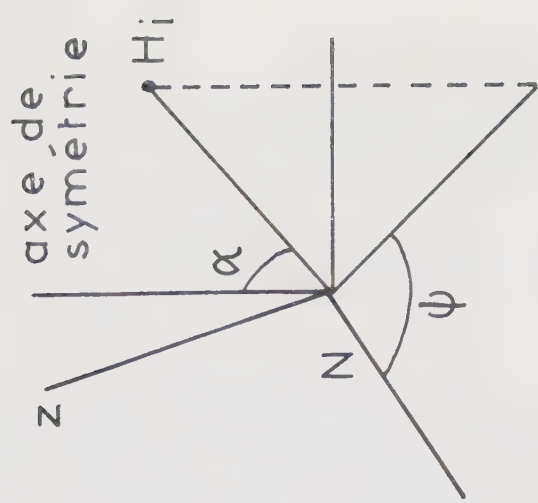
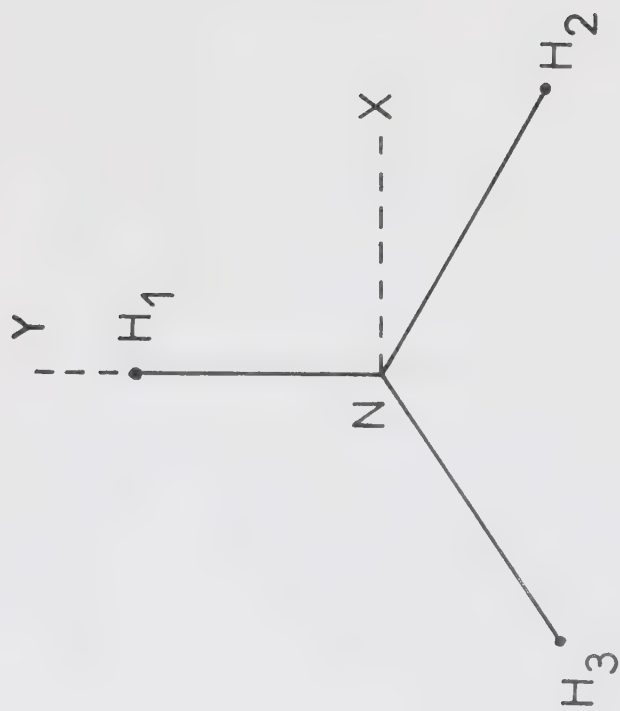


Fig. B4

L'axe OZ s'étend perpendiculairement en deça du plan de la figure. L'atome N est à l'origine du trièdre de référence. Le plan des trois atomes H est parallèle au plan XY du côté des Z positifs.  $H_1$  est dans le plan YZ.  $\alpha$  et  $\psi$  sont respectivement l'angle entre une des liaisons NH et l'axe de symétrie et l'angle entre les projections de  $NH_{(2)}$  ou  $NH_{(3)}$  sur le plan XY et l'axe OX.

électrons\*. Du fait que ces 4 orbitales équivalentes sont orthonormées, la densité électronique s'exprime par :

$$\rho = 2\{ \chi(\ell)^2 + \chi(b_1)^2 + \chi(b_2)^2 + \chi(b_3)^2 \} \quad (\text{II.2.18})$$

avec :

$$\chi(\ell) = \cos \varepsilon_\ell \phi(N ; 2s) - \sin \varepsilon_\ell \phi(N ; 2 p_z) \quad (\text{II.2.19})$$

$$\begin{aligned} \chi(b_1) = & \mu \phi(H_1 ; 1s) + \lambda \cos \varepsilon_b \phi(N ; 2s) \\ & + \lambda \sin \varepsilon_b \cos \alpha \phi(N ; 2 p_z) \\ & + \lambda \sin \varepsilon_b \sin \alpha \phi(N ; 2 p_y) \end{aligned} \quad (\text{II.2.20})$$

$$\begin{aligned} \chi(b_2) = & \mu \phi(H_2 ; 1s) + \lambda \cos \varepsilon_b \phi(N ; 2s) \\ & + \lambda \sin \varepsilon_b \cos \alpha \phi(N ; 2 p_z) \\ & - \lambda \sin \varepsilon_b \sin \alpha \cos \psi \phi(N ; 2 p_y) \\ & + \lambda \sin \varepsilon_b \sin \alpha \sin \psi \phi(N ; 2 p_x) \end{aligned} \quad (\text{II.2.21})$$

$$\begin{aligned} \chi(b_3) = & \mu \phi(H_3 ; 1s) + \lambda \cos \varepsilon_b \phi(N ; 2s) \\ & + \lambda \sin \varepsilon_b \cos \alpha \phi(N ; 2 p_z) \\ & - \lambda \sin \varepsilon_b \sin \alpha \cos \psi \phi(N ; 2 p_y) \\ & - \lambda \sin \varepsilon_b \sin \alpha \sin \psi \phi(N ; 2 p_x) \end{aligned} \quad (\text{II.2.22})$$

---

\* DUNCAN (1957) a tenu compte des interactions des 10 électrons ce qui conduit à une forme un peu plus compliquée des orbitales équivalentes, mais les résultats sont peu affectés par ces corrections. Un autre raffinement contenu dans cet article est de tenir compte de la courbure des orbitales de liaison (due à l'interaction des atomes H entre eux), ce qui change légèrement la valeur de l'angle  $\alpha$  ( $57^\circ 27'$  au lieu de  $67^\circ 17'$ ). Là encore, la complexité des calculs introduite par cette modification n'est pas justifiée par son incidence numérique.

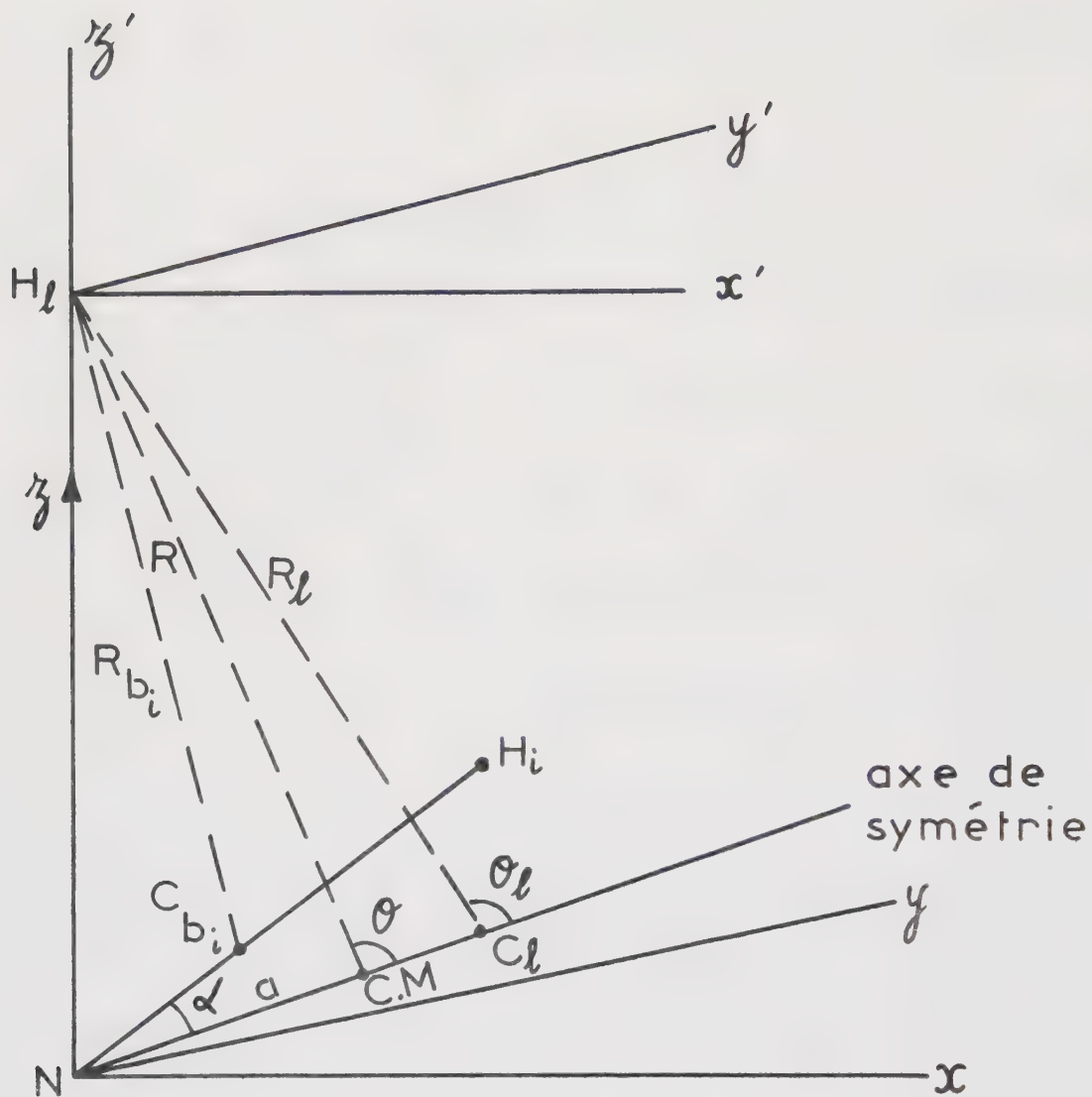


Fig. B5

$C_l$  et  $C_{b_i}$  sont les centroïdes des orbitales  $x_l$  et  $x_{b_i}$ .  $C.M.$  est le centre de masse de la molécule active.  $R_l$  et  $R_{b_i}$  sont les distances entre les centres de gravité des orbitales  $l$  de  $NH_3$  et  $i$  de  $He$  et entre les orbitales  $b_i$  de  $NH_3$  et  $i$  de  $He$ .

Les valeurs des paramètres  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\epsilon_\ell$  et  $\epsilon_b$  sont déterminées à partir de données expérimentales (moment dipolaire par exemple). La détermination la plus précise de ces paramètres est pour  $\text{NH}_3$  (cf. DUNCAN (1953)) :

$$\begin{aligned}\lambda &= .5376 \\ \mu &= .6400 \\ \cos \epsilon_\ell &= .624 \\ \cos \epsilon_b &= .064\end{aligned}$$

Les fonctions d'onde électroniques  $\phi$  sont les orbitales de Slater centrées sur les noyaux de l'atome considéré ( $\text{H}_j$  ou N)

$$\begin{aligned}\phi(\text{H}_j ; 1s) &= (\pi)^{-1/2} e^{-r_{\text{H}j}} \\ \phi(\text{N} ; 2s) &= \left(\frac{C_2^5}{3\pi}\right)^{1/2} r_N e^{-C_2 r_N} \\ \phi(\text{N} ; 2p_z) &= \left(\frac{C_2^5}{\pi}\right)^{1/2} r_N \cos \theta e^{-C_2 r_N} \\ \phi(\text{N} ; 2p_x) &= \left(\frac{C_2^5}{\pi}\right)^{1/2} r_N \sin \theta \sin \psi e^{-C_2 r_N} \\ \phi(\text{N} ; 2p_y) &= \left(\frac{C_2^5}{\pi}\right)^{1/2} r_N \sin \theta \cos \psi e^{-C_2 r_N}\end{aligned}\tag{II.2.23}$$

Dans ces expressions,  $C_2$  est une constante d'écran qui, pour l'azote a la valeur  $C_2 = 1.95$ .

L'énergie d'interaction moléculaire s'exprime alors, à partir de l'équation (II.2.17) comme la somme des énergies associées à chaque paire d'orbitales, en interaction.

Considérons le référentiel de la figure B 5. L'atome N est à l'origine du trièdre  $(x, y, z)$  et l'atome He est à l'origine du trièdre  $(x', y', z')$ .  $a$  est la distance entre N et le centre de masse de  $\text{NH}_3$  ( $a = 0.069 \text{ \AA}$ ).

En exprimant  $R_j$  et  $\theta_j$  en fonction de  $R$  et  $\theta$  ( $R$  étant la distance entre les centres de masse des deux molécules et  $\theta$  l'angle entre  $R$  et l'axe de symétrie de  $\text{NH}_3$ ), on obtient pour expressions des  $V^{ji}$ , selon la nature des orbitales équivalentes \* :

$$\begin{aligned} V^{\ell} = & - C_6^{\ell} R^{-6} \left( 1 - \frac{1}{2} \gamma_6^{\ell} + \frac{3}{2} \gamma_6^{\ell} \cos^2 \theta \right) \\ & - C_6^{\ell} R^{-7} \left[ 6 (d_{\perp}^{(1)\ell} - a - a \gamma_6^{\ell}) \cos \theta \right. \\ & \left. + (4 \{d_{//}^{(1)\ell} - d_{\perp}^{(1)\ell}\} - 9a \gamma_6^{\ell}) \cos^3 \theta \right] \end{aligned} \quad (\text{II.2.24})$$

$$\begin{aligned} V^{b_1} = & - C_6^b R^{-6} \left[ 1 - \frac{1}{2} \gamma_6^b + \frac{3}{2} \gamma_6^b (\cos \theta \cos \alpha + \sin \theta \sin \alpha \cos \psi)^2 \right] \\ & - C_6^b R^{-7} \left[ 6 d_{\perp}^{(1)b} (\cos \theta \cos \alpha + \sin \theta \sin \alpha \cos \psi) \right. \\ & + 4 (d_{//}^{(1)b} - d_{\perp}^{(1)b}) (\cos \theta \cos \alpha + \sin \theta \sin \alpha \cos \psi)^3 \\ & + 3 a \gamma_6^b (\cos \theta \cos \alpha + \sin \theta \sin \alpha \cos \psi) (\cos \alpha - \cotg \theta \sin \alpha \cos \psi) \\ & \left. - 6a \cos \theta \left( 1 - \frac{1}{2} \gamma_6^b + \frac{3}{2} \gamma_6^b (\cos \theta \cos \alpha + \sin \theta \sin \alpha \cos \psi)^2 \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{II.2.25})$$

Les expressions correspondantes de  $V^{b_2}$  et  $V^{b_3}$  s'obtiennent à partir de l'expression  $V^{b_1}$  en changeant  $\psi$  en  $\phi + (\frac{2\pi}{3})$  et  $\psi + (\frac{4\pi}{3})$  respectivement.

Les relations donnant  $d_{\perp}^{(1)j} (//)$  ( $j = \ell, b_1, b_2, b_3$ ) sont les suivantes (cf. ROBERT<sup>1</sup>(1969)) :

$$d_{\perp}^{(1)j} (//) = 3 \frac{\rho_j (Z_i^2)^2 \xi_{\perp}^{ji} (//)}{(Z_i^2)^2 (\xi_{//}^{ji} + 2\xi_{\perp}^{ji})} \quad (\text{II.2.26})$$

---

\* L'indice  $i$  figurant dans l'équation (II. 2. 17 ) a été omis dans la suite puisque nous ne considérons qu'une seule orbitale pour représenter l'atome d'hélium.

où  $\rho_j$  est la distance entre le centre de masse de  $\text{NH}_3$  et le centre de charge de la  $j^{\text{ième}}$  orbitale. Les paramètres  $\xi_{\downarrow}^{ji}(\text{///})$  caractérisent les propriétés transverses (ou longitudinales) de la  $j^{\text{ième}}$  orbitale en présence de la  $i^{\text{ème}}$  et sont définis par :

$$\xi_{\downarrow}^{ji} = \frac{(X_j^2)}{1 + \frac{(X_i^2)}{(X_j^2)}} \quad \text{et} \quad \xi_{\text{///}}^{ji} = \frac{(Z_j^2)}{1 + \frac{(Z_i^2)}{(Z_j^2)}} \quad (\text{II.2.27})$$

En outre, le coefficient  $C_6^{ji}$  s'exprime par :

$$C_6^{ji} = -64 E_H (Z_i^2)^2 \{ \xi_{\text{///}}^{ji} + 2 \xi_{\downarrow}^{ji} \} \quad (\text{II.2.28})$$

et l'anisotropie relative  $\gamma_6^{ji}$  s'écrit :

$$\gamma_6^{ji} = \frac{\xi_{\text{///}}^{ji} - \xi_{\downarrow}^{ji}}{\xi_{\text{///}}^{ji} + 2 \xi_{\downarrow}^{ji}} \quad (\text{II.2.29})$$

$E_H$  est l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène ( $E_H = \frac{e^2}{2 a_0}$ ,  $a_0$  étant le rayon de Böhr).

Les différents paramètres  $(X_j^2)$ ,  $(Y_j^2)$ ,  $(Z_j^2)$  pour la molécule  $\text{NH}_3$  et  $(X_i^2) = (Z_i^2)$  pour l'atome He sont donnés dans le tableau B.VI.

La sommation ayant été effectuée sur les quatre couples d'orbitales en interaction on obtient pour expression du potentiel de dispersion total :

$$V_{\text{disp}} = -C_6 R^{-6} \{ 1 - \frac{1}{2} \gamma_6 + \frac{3}{2} \gamma_6 \cos^2 \theta \} \\ - C_6 R^{-7} \{ 6 d_{\downarrow}^{(1)} \cos \theta + 4 (d_{\text{///}}^{(1)} - d_{\downarrow}^{(1)}) \cos^3 \theta - \frac{4}{3} \frac{A_1'}{\alpha_1} \sin^3 \theta \cos 3 \psi \} \quad (\text{II.2.30})$$

avec :

$$C_6 = C_6^{\ell} + 3 C_6^b \quad (\text{II.2.31})$$

$$\gamma_6 = \frac{C_6^{\ell} \gamma_6^{\ell} + 3 C_6^b \gamma_6^b (\frac{3}{2} \cos^2 \alpha - \frac{1}{2})}{C_6^{\ell} + 3 C_6^b} \quad (\text{II.2.32})$$

TABLEAU B.VI

Paramètres moléculaires\*

| Molécule $\text{NH}_3$ <sup>a</sup> |                                |
|-------------------------------------|--------------------------------|
| $\rho_\ell = - .722$                | $\rho_b = 1.305$               |
| $(Z_j^2)^\ell = 1.95$               | $(Z_j^2)^b = 2.08$             |
| $(X_j^2)^\ell = (Y_j^2)^\ell = .99$ | $(X_j^2)^b = (Y_j^2)^b = 3.42$ |
| Atome He <sup>b</sup>               |                                |
| $\rho_i = 0$                        |                                |
| $(X_i^2) = (Y_i^2) = (Z_i^2) = .7$  |                                |

a Résultats obtenus à partir des données de DUNCAN (1953)

b HARTREE (1938)

\* Les différents paramètres sont exprimés en unités  $a_0$  ( $a_0 = .52917 \text{ \AA}$ )

$$d_{\perp}^{(1)} = \frac{C_6^{\ell} [d_{\perp}^{(1)\ell} - a + a\gamma_6^{\ell}] + 3 C_6^b [d_{\perp}^{(1)b} \cos \alpha - a + a\gamma_6^b (\frac{3}{2} \cos^2 \alpha - \frac{1}{2}) + (d_{//}^{(1)} - d_{\perp}^{(1)b}) \cos \alpha \sin^2 \alpha]}{C_6^{\ell} + 3 C_6^b} \quad (\text{II.2.33})$$

$$d_{//}^{(1)} - d_{\perp}^{(1)} = \frac{C_6^{\ell} [4(d_{//}^{(1)} - d_{\perp}^{(1)\ell}) - 9a\gamma_6^{\ell}] + 3C_6^b [4(d_{//}^{(1)b} - d_{\perp}^{(1)b}) (\frac{5}{2} \cos^3 \alpha - \frac{3}{2} \cos \alpha) - 9a\gamma_6^b (\frac{3}{2} \cos^2 \alpha - \frac{1}{2})]}{4 (C_6^{\ell} + 3 C_6^b)} \quad (\text{II.2.34})$$

$$A_1' = - \frac{9}{4} \alpha_1 \frac{C_6^b (d_{//}^{(1)b} - d_{\perp}^{(1)b}) \sin^3 \alpha}{C_6^{\ell} + 3 C_6^b} \quad (\text{II.2.35})$$

Il est intéressant de remarquer que l'expression de  $V_{\text{disp}}$  obtenue ici (eq. II. 2. 30 ) ne diffère de l'expression correspondante pour un couple molécule linéaire-atome (ROBERT<sup>1</sup>(1969)) que par un terme proportionnel à  $\sin^3 \theta \cos 3\psi$ . Ce terme qui décrit la rotation de la molécule autour de son axe de symétrie est caractéristique des molécules toupie-symétriques.

Une expression formellement analogue du potentiel de dispersion a été obtenue par AIGROT (1970) par la méthode de perturbation, mais sans évaluation numérique des constantes moléculaires pour les raisons invoquées ci-dessus.

Les valeurs numériques des paramètres intervenant dans l'équation (II. 2. 30 ), calculées pour le couple  $\text{NH}_3\text{-He}$  sont les suivantes :

$$d_{\perp}^{(1)} = .234 \text{ \AA} \quad ; \quad d_{//}^{(1)} = - .014 \text{ \AA} ;$$

$$A_1' = - .81 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^4 \quad ; \quad C_6 = 26 \cdot 10^{-60} \text{ erg. cm}^6 ;$$

$$\gamma_6 = .087$$

La précision de ces résultats est évidemment liée à celle de la méthode variationnelle qui a déjà fait l'objet de longues discussions (voir par exemple HERMAN (1966)). On peut seulement conclure à l'heure actuelle que les ordres de grandeur obtenus sont cohérents avec la plupart des résultats expérimentaux,

mais rien ne permet d'opter de façon définitive pour l'une ou l'autre méthode de calcul.

Les valeurs obtenues pour  $d_{\perp}$  et  $d_{//}$  dans le cas linéaire-atome ne sont pas très sensibles à la nature du perturbateur (ROBERT<sup>1</sup>(1969)). Nous considérerons dans la suite que c'est également le cas pour  $\text{NH}_3$  perturbé par des atomes, d'autant plus que la connaissance précise de l'amplitude du potentiel ne joue pas un rôle clé dans l'explication des mécanismes collisionnels, comme nous le verrons dans le troisième chapitre.

REFERENCES RELATIVES AU CHAPITRE II

- M. AIGROT, J.F. LE MEN et L. GALATRY, Ann. Sci. Univ. Besançon (1970).
- J. BAPOZAS, D. LEVESQUE et B. QUENTREC, Phys. Rev. A7, 1092 (1973).
- G. BIRNBAUM, Advan. Chem. Phys. 12, 487 (1967).
- J. BONAMY et D. ROBERT, Chem. Phys. Lett. 6, 591 (1970).
- J. BONAMY et D. ROBERT, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer 16, 185 (1976).
- A.D. BUCKINGHAM, *Discussions Faraday Soc.* 40, 232 (1965).
- A.D. BUCKINGHAM, Advan. Chem. Phys. 12, 107 (1967).
- A. J. Van Der MERWE, Z. Physik 196, 212 (1966) ; 196, 332 (1966).
- A.B.F. DUNCAN et J.A. POPLE, Trans. Faraday Soc. 49, 217 (1953) ; A.B.F. DUNCAN, J. Chem. Phys. 27, 423 (1957).
- V.L. GAY DAENKO et V.K. NIKULIN, Chem. Phys. Lett. 7, 360 (1970).
- C. GIRARDET et D. ROBERT, J. Mol. Structure 7, 31 (1971).
- P.G. GORDON et Y.S. KIM, J. Chem. Phys. 56, 3122 (1972) ; 60, 1842 (1974).
- D.R. HARTREE et W. HARTREE, Proc. Roy. Soc. A 166, 450 (1938).
- R.M. HERMAN, J. Chem. Phys. 44, 1346 (1966).
- J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et P.B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1954, 4<sup>th</sup> printing (1967).
- T.S. KUAN, A. WARSHEL et O. SCHNEPP, J. Chem. Phys. 52, 3012 (1970).
- F. LONDON, Trans. Faraday Soc. 33, 8 (1937).
- H. MARGENAU, Rev. Mod. Phys. 11, 1 (1939).
- M. OOBATAKE et T. OOI, Prog. Theor. Phys. 48, 2132 (1972).
- R.W. PATCH, J. Chem. Phys. 59, 6468 (1973).
- B. QUENTREC et C. BROT, J. Chem. Phys. 54, 3655 (1971).
- D. ROBERT et L. GALATRY, séminaire sur "Les forces intermoléculaires dans les liquides" Besançon (1975).

- D. ROBERT<sup>1</sup>, C. GIRARDET et L. GALATRY, Chem. Phys. Lett., 3, 102 (1969).
- D. ROBERT<sup>2</sup>, M. GIRAUD et L. GALATRY, J. Chem. Phys. 51, 2192 (1969).
- O. SCHNEPP et A. RON, Disc. Faraday Soc. 48, 26 (1969).
- J.H. Van VLECK et A. SHERMAN, Rev. Mod. Phys. 7, 167 (1935).
- S.H. WALMSLEY et J.A. POPLÉ, Mol. Phys. 8, 345 (1964).

TROISIEME CHAPITRE

*"Des applications d'intérêt astrophysique "*



De la présentation théorique proposée dans les deux premiers chapitres, il ressort trois points importants qui constituent la partie originale de ce travail.

- 1°) le rôle joué par la rotation interne des molécules (mouvement de rotation de la molécule autour de son axe de symétrie), qui fait apparaître des transitions induites pour lesquelles  $\Delta k$  est différent de zéro, qui sont inhabituelles en spectroscopie et qui, comme on le verra, jouent un rôle clé dans les mécanismes d'élargissement des raies de l'ammoniac.
- 2°) la prise en compte des énergies à courte distance pour décrire la partie anisotrope du potentiel intermoléculaire. Dans tous les cas où les chocs ne sont pas très efficaces, soit parce que les constantes moléculaires caractérisant le couplage ont des petites valeurs, quelquesoit la nature des transitions induites considérées, soit que pour des valeurs suffisamment élevées du nombre quantique de rotation, le diamètre de choc optique est suffisamment faible pour que les forces de nature répulsive deviennent très importantes. On verra d'ailleurs, dans un cas particulièrement frappant, celui de HD, que les forces de dispersion anisotropes en  $R^{-13}$  sont totalement responsables de l'élargissement des raies.\*
- 3°) l'incidence des effets de non additivité lors du recouvrement des raies sur le profil spectral résultant. Ces effets peuvent jouer un rôle important, même à basse densité, dans les ailes lointaines des raies et celui-ci peut éventuellement devenir crucial lorsque le mécanisme d'élargissement est de nature exclusivement inélastique comme c'est le cas pour la branche Q Raman isotrope.

---

\* Dans ce cas, les chocs se produisant pour des valeurs du paramètre d'impact inférieures au diamètre cinétique, la description rectiligne de la trajectoire n'a plus de signification. Nous avons donc effectué tous les calculs en prenant une trajectoire parabolique, selon la méthode dérivée de celle de Tipping et Herman et présentée au 1<sup>er</sup> chapitre.

Afin d'illustrer ces trois directions de calcul, il nous fallait choisir des molécules auxquelles s'appliquerait notre théorie. Si telle avait été notre seule ambition, l'intérêt de cette étude eût pu paraître quelque peu académique. Nous avons donc cherché à étendre la portée de ce travail en étudiant plus particulièrement des molécules d'intérêt astrophysique susceptibles, en outre, d'ouvrir des voies nouvelles dans le cadre des applications de la physique des collisions moléculaires. L'ammoniac  $\text{NH}_3$ , présente dans l'atmosphère de Jupiter, nous a permis d'illustrer très largement le rôle joué par les mécanismes de rotation interne. Le modèle atome-atome a été appliqué à la molécule  $\text{CO}$ , bien connue des astrophysiciens pour les problèmes de pollution atmosphérique. Enfin, une étude détaillée des collisions à courte distance et des effets de recouvrement de raies a été entreprise sur la molécule  $\text{HD}$ , isotope de l'hydrogène qui est un constituant majeur de toutes les atmosphères planétaires.

III-1. MECANISMES D'ELARGISSEMENT  
DES RAIES DE ROTATION  
ET D'INVERSION DE L'AMMONIAC.



Les techniques de double résonance ont été appliquées à l'étude des transitions entre les niveaux de rotation de l'ammoniac perturbé par les gaz rares He, Ar et Xe et par les molécules linéaires  $H_2$  et  $O_2$ . Cette étude a soulevé de nombreux problèmes concernant les mécanismes collisionnels et la nature même des forces intermoléculaires. En particulier elle a pu mettre en évidence l'existence de transitions  $\Delta k = \pm 3$  non habituellement rencontrées en spectroscopie. Le premier but de notre travail est d'essayer de donner une interprétation de ces mécanismes en étudiant l'influence des transitions induites au cours des chocs sur les largeurs de raies (BONAMY (1975,<sup>2</sup>1976)).

De plus, le développement des techniques dans l'infrarouge lointain et en particulier dans le domaine astrophysique a ouvert au cours de ces dernières années un nouveau champ de recherches. Ceci est particulièrement intéressant parce que le maximum de rayonnement émis par les planètes est émis dans l'infrarouge et qu'en outre, les molécules qui se trouvent dans les atmosphères planétaires ont des spectres de rotation dans l'infrarouge lointain, ces spectres étant d'interprétation plus facile que les bandes de vibration-rotation.

Le second propos de l'étude qui va suivre est d'établir des bases théoriques qui serviront à interpréter le spectre infrarouge observé de Jupiter. En effet, bien que l'ammoniac ne soit qu'une composante mineure de l'atmosphère de Jupiter (essentiellement constituée d'hydrogène et d'hélium), elle joue un rôle important dans le transfert radiatif parce qu'elle présente de nombreuses bandes d'absorption infrarouges (son rôle est analogue à celui de l'eau dans l'atmosphère terrestre). Le spectre infrarouge lointain de Jupiter est composé d'un continuum résultant des collisions  $H_2-H_2$  et  $H_2-He$  et d'une série discrète de raies de rotation inversion de  $NH_3$  situées entre 20 et  $200\text{ cm}^{-1}$ . Ces raies sont élargies par les chocs entre  $NH_3$  et  $H_2$  et entre  $NH_3$  et He. Or l'abondance de l'hélium est encore très mal connue, la détermination du rapport des abondances de  $H_2$  et de He étant cependant très importante en raison de ses consé-

quences cosmologiques. On peut donc espérer atteindre ce rapport en calculant la dépendance des largeurs des raies de rotation de  $\text{NH}_3$  par rapport à chacun de ces perturbateurs, les mécanismes d'élargissement étant essentiellement différents dans l'un et l'autre cas. De plus, le spectre infrarouge lointain de Jupiter n'est pas modifié par la diffusion (contrairement aux spectres proche infrarouge et visible), ce qui rendra la confrontation avec l'expérience plus aisée. En raison de la faible proportion de molécules d'ammoniac dans l'atmosphère de Jupiter, on ne s'intéressera pas aux collisions  $\text{NH}_3\text{-NH}_3$ .

Bien que la molécule d'ammoniac ait été longuement étudiée pour son spectre microonde, on ne connaît que très peu de choses sur son spectre infrarouge. Nous avons étudié les mécanismes d'élargissement des raies de rotation et d'inversion de l'ammoniac à partir de la théorie d'Anderson, en décrivant les interactions moléculaires de la manière la plus élaborée possible.

### III-1.1. FORMULATION GENERALE

#### 1 - Expression de la section différentielle de collision pour la molécule d'ammoniac

La première hypothèse de ce travail est celle de non-recouvrement des raies, c'est-à-dire que les demi-largeurs des raies de rotation-inversion sont calculées en supposant que chaque raie est isolée. On verra dans la suite de cette étude les limites d'applicabilité de cette hypothèse.

Les états de rotation de la molécule d'ammoniac sont repérés par les nombres quantiques  $j$  (moment angulaire total),  $k$  (projection de  $j$  sur l'axe de la molécule),  $m$  (projection de  $j$  sur l'axe de quantification) et  $\epsilon = \pm 1$  nombre quantique traduisant la symétrie de la fonction d'onde dans une inversion par rapport à l'origine. Les fonctions d'onde correspondant aux deux niveaux d'inversion s'écrivent comme des combinaisons linéaires de fonctions d'onde des toupies symétriques :

$$\begin{aligned} |jkm+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|j'km\rangle + |j-km\rangle) \\ |jkm-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|jkm\rangle - |j-km\rangle) \end{aligned} \quad (\text{III.1.1})$$

Dans le cadre de la théorie d'impact, la section différentielle de collision dérivée du formalisme d'Anderson et Tsao-Curnutte s'écrit de la manière habituelle :

$$S_2(b) = S_2(b)_{\text{outer } i} + S_2(b)_{\text{outer } f} + S_2(b)_{\text{middle}} \quad (\text{III.1.2})$$

La transposition au cas des molécules toupie asymétrique a été effectuée par YAMAMOTO et AOKI (1972). Le cas de l'ammoniac est donc un cas particulier de ce dernier, aux considérations de symétrie près (inversion). L'expres-

sion formelle de  $S_2(b)$  s'écrit alors :

$$S_2(b)_{\text{outer}} = \frac{1}{2} \sum_{m_i, m_2} \frac{(j_1 k_1 m_1 \epsilon_1 j_2 k_2 m_2 \epsilon_2 | P^2 | j_1 k_1 m_1 \epsilon_1 j_2 k_2 m_2 \epsilon_2)}{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)} + (i \rightarrow f) \quad (\text{III.1.3})$$

$$S_2(b)_{\text{middle}} = - \sum_{\substack{m_i, m_i' \\ m_f, m_f' \\ m_2, m_2' \\ m}} \sum_{j_2'} \frac{(j_1 1 m_f m | j_1 m_i) (j_f 1 m_f' m | j_i m_i')}{(2j_i + 1)(2j_2 + 1)} \\ \times (j_f k_f m_f \epsilon_f j_2 k_2 m_2 \epsilon_2 | P | j_f k_f m_f' \epsilon_f j_2' k_2' m_2' \epsilon_2') \\ \times (j_i k_i m_i' \epsilon_i j_2' k_2' m_2' \epsilon_2' | P | j_i k_i m_i \epsilon_i j_2 k_2 m_2 \epsilon_2) \quad (\text{III.1.4})$$

Dans ces expressions, l'hamiltonien d'interaction  $P$  (défini à partir du potentiel intermoléculaire  $V$  entre la molécule active 1 et le perturbateur 2) est développé dans la base des fonctions propres des toupies symétriques  $\psi(jkm)$  :

$$P = \sum_{\substack{j_1, k_1, m_1 \\ j_2, k_2, m_2}} a_{j_2 k_2 m_2}^{j_1 k_1 m_1} \psi(j_1 k_1 m_1) \psi(j_2 k_2 m_2) \quad (\text{III.1.5})$$

On n'a pas introduit les états de vibration dans les expressions ci-dessus, car il a été montré par Giraud que les effets vibrationnels sont tout à fait négligeables dans le domaine infrarouge lointain (GIRAUD(1973)).

Les équations (III.1.3) et (III.1.4) peuvent ensuite être simplifiées au vu des considérations suivantes. Les éléments de matrice d'une molécule effectuant une inversion se ramènent à ceux d'une toupie symétrique ordinaire lorsqu'ils se rapportent à deux états de symétrie compatibles avec le potentiel

d'interaction V. Les autres éléments de matrice sont nuls :

$$\text{ainsi : } (jkm \pm |\cos\theta| jkm \mp) \neq 0$$

$$\text{et } (jkm \pm |\cos\theta| jkm \pm) = 0$$

$$\text{par contre } (jkm \pm |\cos^2\theta| jkm \mp) = 0$$

$$\text{et } (jkm \pm |\cos^2\theta| jkm \pm) \neq 0$$

Des transitions entre des états de symétrie opposée ne sont donc possibles qu'avec un potentiel antisymétrique dans une inversion par rapport à l'origine ( $\cos \theta$  et toutes les puissances impaires de  $\cos \theta$ ), des transitions entre des états de même symétrie étant elles possibles avec un potentiel symétrique (les puissances paires de  $\cos \theta$ ).

Compte tenu de ces restrictions, la fonction d'interruption  $S_2(b)$  s'écrit alors, dans le cas le plus général considéré ici :

$$S_2(b)_{\text{outer}} = \frac{1}{256\pi^4} \sum_{j_1', \epsilon_1'} \sum_{j_2', m_2'} \{1 + \epsilon_1 \epsilon_1' (-1)^{j_1 + k_1}\} \\ \times |a_{j_2' 0 m_2}^{j_1 k_1 m_1}|^2 |(j_1 j_1 k_1 - k_1 | j_1' k_1')|^2 \times |(j_2 j_2 00 | j_2' 0)|^2 \\ + (i \rightarrow f) \quad (\text{III.1.6})$$

$$S_2(b)_{\text{middle}} = \frac{1}{256\pi^4} (-1)^{j_i + j_f} \sqrt{(2j_i + 1)} \sqrt{(2j_f + 1)} \\ \sum_{j_2'} \sum_{j_1, k_1, m_1} \sum_{k_1'} \{1 + (-1)^{j_1 + k_1}\} \{1 + (-1)^{j_1 + k_1'}\} \\ \times (-1)^{j_1 + m_1} a_{j_2' 0 m_2}^{j_1 k_1 m_1} a_{j_2' -m_2}^{j_1 k_1' -m_1} W(j_i j_f j_i j_f ; 1 j_1) \\ \times |(j_i j_1 k_1 k_1' | j_i k_i) (j_f j_1 k_f k_1 | j_f k_f)| \times |(j_2 j_2 00 | j_2' 0)|^2 \quad (\text{III.1.7})$$

expressions dans lesquelles les facteurs du type  $(1 + \epsilon \epsilon' (-1)^{j+k})$  ont été introduits de façon à éliminer la possibilité de transitions interdites par les règles de symétrie. Les valeurs de  $\epsilon$  pour chaque niveau de rotation de la molécule d'ammoniac sont données dans le tableau (ACI) de l'Appendice C1 .

## 2 - Le potentiel intermoléculaire

La formulation de BUCKINGHAM (1967) basée sur la méthode des perturbations a été étendue au cas des molécules toupie symétriques. Cette méthode consiste à développer l'opérateur d'interaction électrostatique en série multipolaire par rapport à la distance intermoléculaire  $R$ . L'énergie potentielle d'interaction correspondante :  $V$ , a été développée jusqu'aux termes d'ordre  $R^{-7}$  et se met sous la forme d'une somme de trois termes dits : électrostatique induction et dispersion (cf. chapitre II).

$$V = V_{\text{elec.}} + V_{\text{ind.}} + V_{\text{disp.}} \quad (\text{III.1.8})$$

Les expressions de  $V_{\text{elec.}}$  et  $V_{\text{ind.}}$  calculées précédemment pour des molécules linéaires, restent valables pour les toupies symétriques. Elles seront données au moment opportun dans la suite de ce travail.

L'énergie de dispersion comporte un terme en  $R^{-6}$  qui dépend des anisotropies de polarisabilité des molécules en interaction. Outre ce terme, BUCKINGHAM (1967) a montré qu'il existait une contribution de dispersion d'ordre supérieur (en  $R^{-7}$ ) dont l'importance dans l'interprétation des propriétés spectrales a été mise en évidence par GALATRY (1959,1967) . Cette contribution provient du fait que les forces intermoléculaires ne s'appliquent pas au centre de gravité des masses des molécules en interaction mais en des points dont la position dépend de la dissymétrie des distributions de charges. HERMAN (1966) a calculé de manière approchée l'expression de cette contribution dans le cas d'un couple molécule linéaire-atome, qui se note sous la forme :

$$V_{\text{disp}} (R^{-7}) = - 6 \frac{C_6 d}{R^7} \cos \theta \quad (\text{III.1.9})$$

L'expression exacte de cette contribution est plus compliquée car elle fait intervenir non pas un seul paramètre  $d$  mais deux paramètres  $d_{//}$  et  $d_{\perp}$  pour caractériser la dissymétrie de la répartition des charges autour des molécules en interaction. L'expression complète formelle pour  $V_{\text{disp}}(R^{-7})$  est alors :

$$V_{\text{disp}}(R^{-7}) = - \frac{C_6}{R^7} \{ 6 d_{\perp} \cos \theta + 4 (d_{//} - d_{\perp}) \cos^3 \theta \} \quad (\text{III.1.10})$$

La détermination des constantes  $d_{//}$  et  $d_{\perp}$  est difficilement réalisable en pratique car elle nécessite la connaissance exacte de la répartition des charges en présence. Le calcul a été fait par GIRARDET (1969) pour les molécules d'hydracide à partir de la méthode variationnelle.

L'importance du terme de dispersion en  $R^{-7}$  sur l'élargissement des raies des hydracides perturbés par des gaz rares a été le point de départ de notre étude dans le cas de l'ammoniac. Nous avons obtenu une expression de ce terme pour un couple toupie symétrique-atome (cf. chapitre II).

Avant de clore ce paragraphe, nous allons évaluer numériquement l'importance relative des différents potentiels intervenant, dans les interactions  $\text{NH}_3\text{-He}$ . On donnera à cet effet les valeurs des constantes en unités CGS pour les parties anisotropes des énergies potentielles jusqu'à l'ordre  $R^{-7}$  inclus.

$$V_{\text{dipole-dipole induit}} = - 0.67 \times 10^{-60} R^{-6} \cos^2 \theta$$

$$V_{\text{quadripole-dipole induit}} = 0.25 \times 10^{-68} R^{-7} \cos^3 \theta$$

$$V_{\text{disp}}^{(1)} = 3.5 \times 10^{-60} R^{-6} \cos^2 \theta$$

$$V_{\text{disp}}^{(2)} = - 37 \times 10^{-68} R^{-7} \cos \theta + 26 \times 10^{-68} R^{-7} \cos^3 \theta - 13 \times 10^{-68} R^{-7} \sin^3 \theta \cos 3 \psi$$

Il est évident que, pour  $R$  variant de 3 à 7 Å, la première valeur étant de l'ordre du diamètre cinétique et la deuxième correspondant à la distance moyenne entre les molécules à 20°C et 1 atm., la contribution de dispersion en  $R^{-7}$ , soit  $V_{\text{disp}}^{(2)}$  est largement prépondérante. En outre, cette contribution comporte des termes de même dépendance angulaire que  $V_{\text{quadripole-dipole induit}}$

et d'amplitude plus grande. ANDERSON (1949) a montré l'importance de tels termes (en puissances impaires de  $\cos \theta$ ) dans les mécanismes d'élargissement des raies de l'ammoniac (ils permettent effet les transitions  $+$   $\rightarrow$   $-$  entre deux niveaux d'inversion).

On peut donc d'ores et déjà conclure que le potentiel de dispersion en  $R^{-7}$  sera fondamental pour décrire l'élargissement des raies de l'ammoniac perturbé par des atomes.

### III-1.2. ELARGISSEMENT DES RAIES DE ROTATION ET D'INVERSION DE L'AMMONIAC

#### 1 - Introduction

La molécule d'ammoniac possède un spectre d'une grande richesse. Jusqu'à présent, on s'est principalement intéressé à son spectre d'inversion qui s'étend dans le domaine microonde (voir Appendice C1) et c'est dans ce domaine que les expérimentateurs ont surtout travaillé.

En outre, le spectre infrarouge lointain de l'ammoniac est un spectre de rotation-inversion en raison du dédoublement des raies de rotation  $(j,k)$ , sauf pour  $k = 0$ . Contrairement aux raies d'inversion qui sont bien résolues, et mise à part la première raie de rotation ( $j = 0 \rightarrow 1$ ) qui est aussi résolue, toutes les  $2j + 1$  composantes de la transition de rotation  $j \rightarrow j + 1$  (correspondant aux valeurs de  $k$  comprises entre 0 et  $j$ ) sont très proches les unes des autres et le spectre n'est pas résolu dans les conditions normales de température et de pression. Toutefois, pour les faibles valeurs de  $j$ , la composante  $k = 0$  est la plus intense. Dans la suite de ce travail, nous ferons donc une distinction entre le spectre de *rotation pure* correspondant aux transitions  $\Delta j = \pm 1$   $\Delta k = 0$  avec  $k = 0$  et le spectre de rotation-inversion caractérisé par des transitions  $\Delta j = \pm 1$  entre des niveaux pour lesquels  $k$  est  $\neq 0$ .

Etant donné que toutes les composantes se recouvrent dans le spectre de rotation-inversion, peu d'expérimentateurs ont abordé jusqu'à ce jour une analyse dans ce domaine. Dans ce chapitre, nous calculerons la largeur de chaque composante individuelle en la supposant résolue et nous réserverons pour la suite de ce travail l'étude du recouvrement des raies pour la transition de rotation  $j_1 = 1 \rightarrow 2$  pour laquelle une confrontation expérimentale sera possible, puisque cette raie n'est constituée que de trois composantes.

#### 2 - La molécule $NH_3$ est perturbée par un atome

##### 21 - Le potentiel intermoléculaire

L'énergie potentielle d'interaction binaire entre une molécule

Constantes moléculaires

| Molécule                                   | NH <sub>3</sub>     | He                 | Ne                 | A                  | Kr                 | Xe                 | H <sub>2</sub>     | N <sub>2</sub>     | CO <sub>2</sub>    |
|--------------------------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $\mu$ ( $10^{-18}$ esu) <sup>a</sup>       | 1.47                | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  |
| $\theta$ ( $10^{-26}$ esu) <sup>a</sup>    | -1.                 | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0.662              | - 1.52             | - 4.3              |
| $\alpha$ ( $10^{-25}$ esu) <sup>b</sup>    | 22.6                | 2.0                | 3.9                | 16.3               | 24.6               | 40.0               | 7.9                | 17.6               | 26.5               |
| $\gamma$                                   | -0.087 <sup>c</sup> | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  |
| $U$ ( $10^{-11}$ esu)                      | 1.792 <sup>d</sup>  | 3.915 <sup>e</sup> | 3.436 <sup>e</sup> | 2.509 <sup>e</sup> | 2.280 <sup>e</sup> | 1.933 <sup>e</sup> | 2.496 <sup>d</sup> | 2.482 <sup>d</sup> | 2.305 <sup>d</sup> |
| $A_{//}$ ( $10^{-33}$ esu) <sup>c</sup>    | -0.633              | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  |
| $A_{\perp}$ ( $10^{-33}$ esu) <sup>c</sup> | 7.93                | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  |
| $A'$ ( $10^{-33}$ esu) <sup>c</sup>        | -8.1                | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  |
| $\epsilon$ ( $10^{-16}$ erg) <sup>b</sup>  | 202.6               | 14.1               | 49.2               | 171.1              | 262.2              | 316.0              | 51.0               | 131.0              | 260.0              |
| $\sigma$ ( $10^{-8}$ cm) <sup>b</sup>      | 3.441               | 2.556              | 2.789              | 3.418              | 3.610              | 4.055              | 2.93               | 3.7                | 4.5                |
| $b_O$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>f</sup>     | 9.94                |                    |                    |                    |                    |                    | 59.32              | 1.99               | 0.39               |

<sup>a</sup> D.E. STOGRYN and A.P. STOGRYN, Mol. Phys. 11, 371 (1966).

- b J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS and R.B. BIRD, *Molecular theory of gases and liquids* (Wiley, New York, 1967).
- c J. BONAMY et D. ROBERT, Chem. Phys. Lett. 6, 591 (1970).
- d *Handbook of Physics and Chemistry*, édité par R.C. WEAST et al. (Chemical Rubbler, Cleveland, Ohio, 1959).
- e W.H. FLYGARE, J. Chem. Phys. 39, 2263 (1963).
- f G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand, Princeton (1961).

d'ammoniac et un atome de gaz rare s'écrit (cf. éq. (III.1.8)) :

$$V = V_{ind} + V_{disp}$$

avec

$$V_{ind} = V_{\mu_1 \alpha_2 \mu_1} + V_{\mu_1 \alpha_2 \theta_1} \quad (III.1.11)$$

$$V_{disp} = V_{\alpha_1 \gamma_1 \alpha_2 \gamma_2} + V_{\alpha_2 A_{1//}} + V_{\alpha_2 A_{1\downarrow}} + V_{\alpha_2 A_1'} \quad (III.1.12)$$

Les expressions explicites de ces différentes contributions sont données dans l'Appendice C2 .

Nous n'avons pas introduit dans ce calcul la dépendance angulaire d'un potentiel répulsif parce qu'il joue un très faible rôle dans les mécanismes d'élargissement rotationnels, tout au moins pour les premières raies.

Les valeurs des constantes  $\mu_1$ ,  $\theta_1$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  introduites dans les expressions (III.1.11) et (III.1.12) sont connues avec une bonne précision (voir Tableau C.I.).

Toutes les contributions au potentiel intermoléculaire des équations ci-dessus (sauf  $V_{\alpha_2 A_1'}$ ) peuvent être développées en une somme de fonctions  $\psi(j_1 \ 0 \ m_1)$  qui ne sont autres, à une constante multiplicative près, que les fonctions harmoniques sphériques. Le terme  $V_{\alpha_2 A_1'}$  se développe sous la forme :

$$P_{\alpha_2 A_1'} = \sum_{\substack{m_1 = \pm 1 \\ \pm 3}}^{33 \ m_1} a^{33 \ m_1} \{ \psi(33 \ m_1) - \psi(3 - 3 \ m_1) \} \quad (III.1.13)$$

## 22 - Etude de la fonction d'interruption $S_2(b)$

Les notations employées ici sont les notations habituelles mises à part certaines modifications évidentes dues à la nature particulière de la molécule d'ammoniac. D'une façon générale,  $S_2(b)$  s'écrira dans le cas de per-

turbateurs monoatomiques :

$$S_2(b) = \sum_{j_1, k_1} j_1 k_1^{00} S_2(b)$$

- Contributions d'induction

$$20,00 S_2(b)_{\mu_1 \alpha_2 \mu_1}^{\mu_1 \alpha_2 \mu_1} ; 10,00 S_2(b)_{\mu_1 \alpha_2 \theta_1}^{\mu_1 \alpha_2 \theta_1} ; 30,00 S_2(b)_{\mu_1 \alpha_2 \theta_1}^{\mu_1 \alpha_2 \theta_1}$$

- Contributions de dispersion

$$20,00 S_2(b)_{\alpha_1 \gamma_1 \alpha_2 \gamma_2}^{\alpha_1 \gamma_1 \alpha_2 \gamma_2} ;$$

$$10,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_{1//}}^{\alpha_2 A_{1//}} ; 10,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_{1\downarrow}}^{\alpha_2 A_{1\downarrow}} ;$$

$$30,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_{1//}}^{\alpha_2 A_{1//}} ; 30,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_{1\downarrow}}^{\alpha_2 A_{1\downarrow}} ;$$

$$33,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_1'}^{\alpha_2 A_1'} ; 3-3,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_1'}^{\alpha_2 A_1'} .$$

- Termes croisés

Ils résultent de l'interférence entre deux contributions présentant la même dépendance angulaire ( $j_1' = j_1$  et  $k_1' = k_1$ ). Ils sont dans ce cas :

$$10,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_{1//}}^{\mu_1 \alpha_2 \theta_1} ; 10,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_{1\downarrow}}^{\mu_1 \alpha_2 \theta_1} ; 10,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_{1\downarrow}}^{\alpha_2 A_{1//}}$$

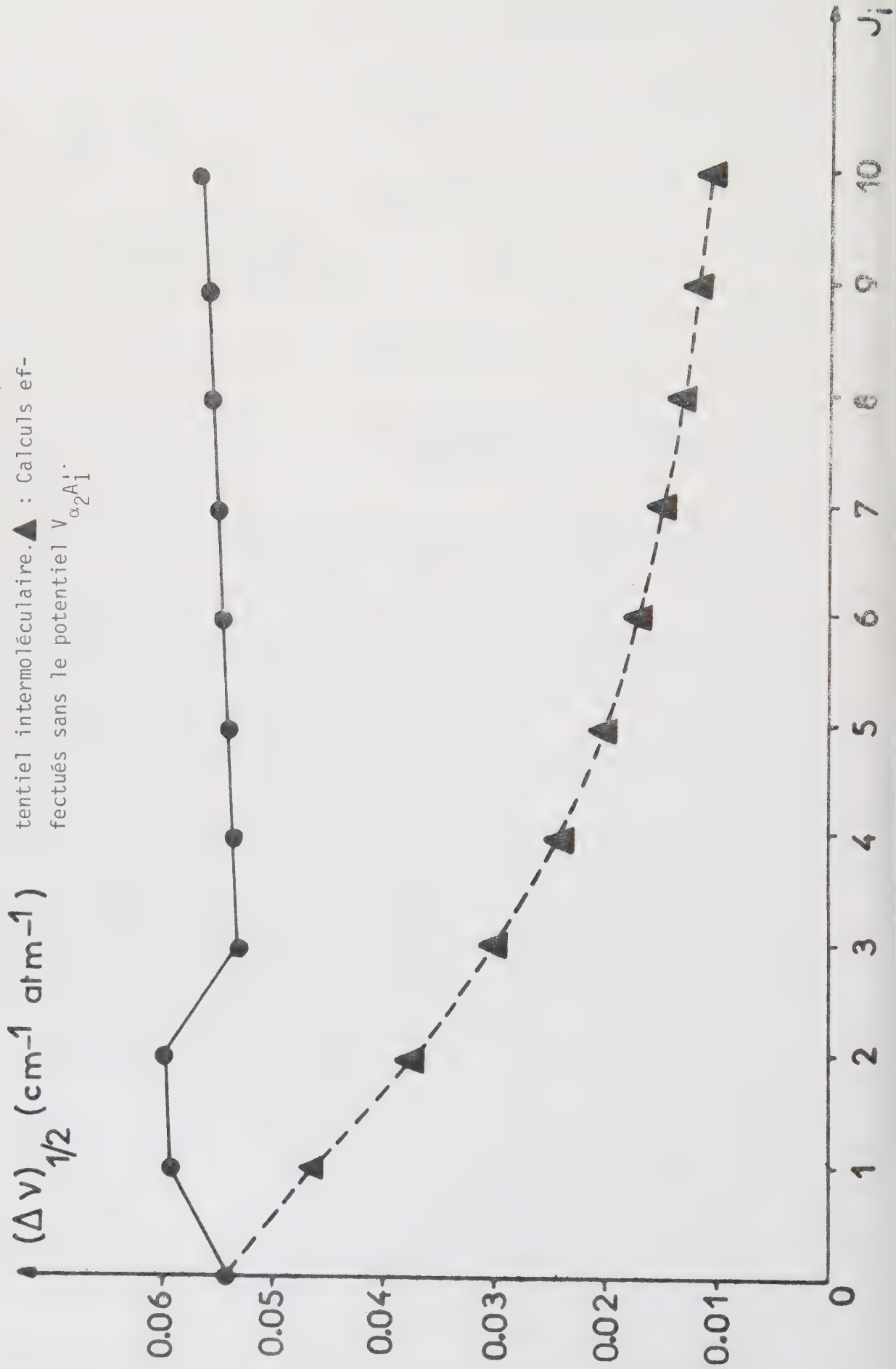
$$20,00 S_2(b)_{\alpha_1 \gamma_1 \alpha_2 \gamma_2}^{\mu_1 \alpha_2 \mu_1} .$$

$$30,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_{1//}}^{\mu_1 \alpha_2 \theta_1} ; 30,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_{1\downarrow}}^{\mu_1 \alpha_2 \theta_1} ; 30,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_{1\downarrow}}^{\alpha_2 A_{1//}} .$$

Le détail de chacune de ces contributions est donné dans l'Appendice C2 .

FIG. C1

Demi-largeurs des raies de rotation pure  
de  $\text{NH}_3$  perturbé par Xe. ● : Calculs effec-  
tués avec toutes les contributions au po-  
tentiel intermoléculaire. ▲ : Calculs ef-  
fectués sans le potentiel  $V_{\alpha_2 A_1}$ .



## 23 - Etude des élargissements $(\Delta\nu)_{1/2}$

Les mécanismes d'élargissement des raies de molécules linéaires perturbées par des atomes ont été étudiés en détail par GIRAUD (1970). Il s'est avéré que le potentiel de dispersion (proportionnel à la polarisabilité  $\alpha_2$  de la molécule perturbatrice) joue un rôle prépondérant dans l'élargissement. Or, dans le cas de molécules linéaires, la plupart des raies de rotation sont caractérisées par un diamètre de collision  $b_0$  inférieur au diamètre cinétique  $\sigma$ . En clair, ceci veut dire que les chocs ont lieu de plein fouet et donc que l'hypothèse de trajectoire rectiligne perd toute signification. Les résultats ne peuvent être crédibles que si  $b_0 > \sigma$ . Or,  $b_0$  est d'autant plus grand que le perturbateur est plus lourd (cas de Xe). Bien que dans le cas présent, comme on le verra par la suite, en raison de nouveaux mécanismes quasi-résonnants spécifiques à la molécule d'ammoniac, la condition  $b_0 > \sigma$  est toujours remplie (sauf pour l'hélium), une discussion exhaustive sera faite pour le couple  $\text{NH}_3\text{-Xe}$  afin de renforcer la crédibilité des résultats. Le cas des autres couples ( $\text{NH}_3\text{-He}$ ,  $\text{NH}_3\text{-Ne}$ ,  $\text{NH}_3\text{-Ar}$  et  $\text{NH}_3\text{-Kr}$ ) sera traité avec moins de détails.

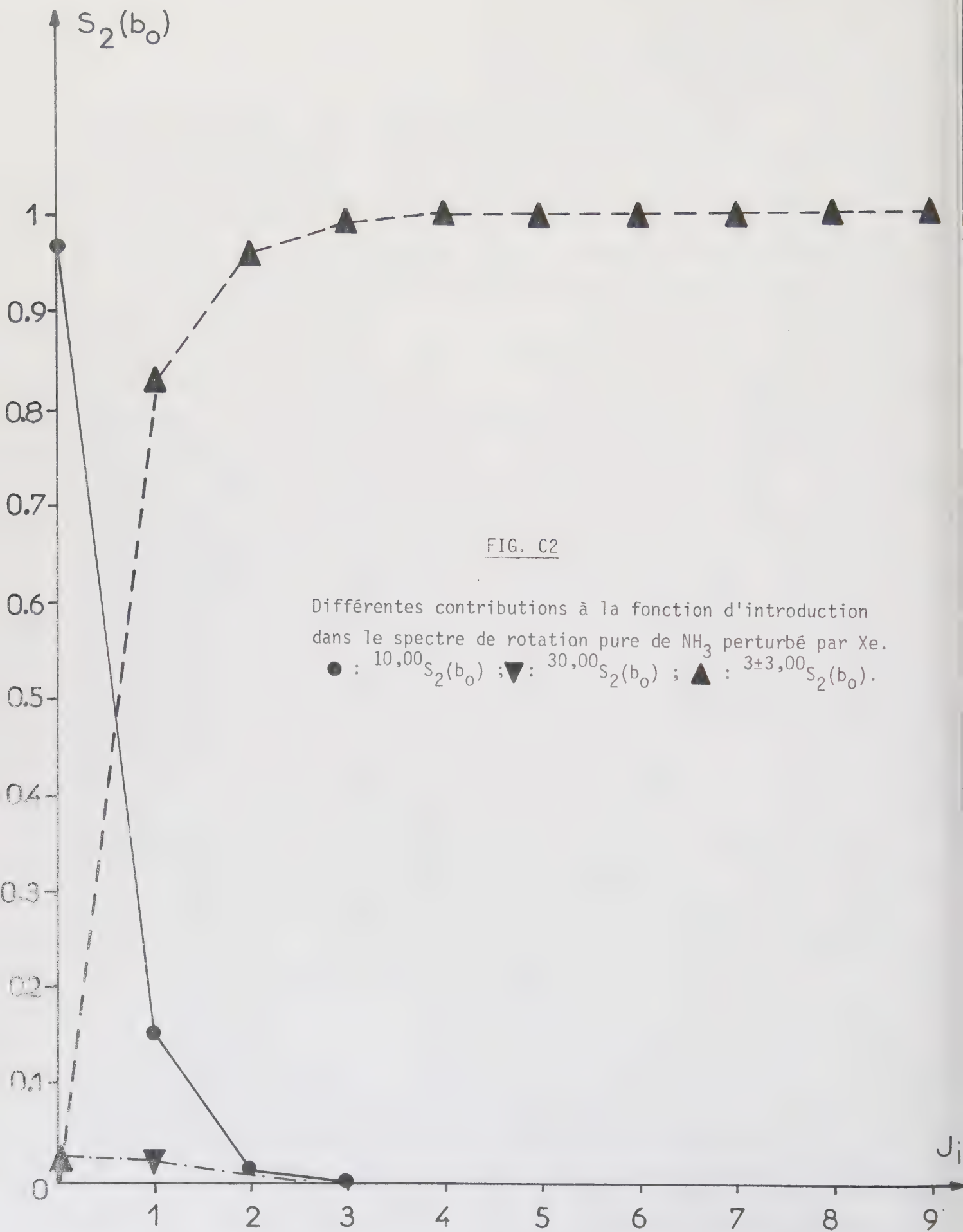
### 231 - Le spectre de rotation pure ( $k = 0$ )

Les calculs des demi-largeurs à mi-hauteur des raies de rotation pure de l'ammoniac ont été effectués à 300°K à partir des relations du §.III.1.1. et des expressions de  $S_2(b)$  de l'Appendice C2. Les règles de sélection optiques correspondant à ce cas sont :

$$\Delta j = \pm 1 \quad , \quad \Delta k = 0, \pm \rightarrow \mp$$

#### 2311 - $\text{NH}_3\text{-Xe}$

Les résultats correspondants sont reportés sur la Fig. C1. Les largeurs de raies calculées  $(\Delta\nu)_{1/2}$  sont pratiquement indépendantes de  $j_1$ . Toutefois la courbe présente un léger maximum autour de  $j_1 = 2$ . Afin de comprendre l'influence de chaque terme du potentiel d'interaction, nous avons reporté sur la Fig.C2 l'importance des contributions individuelles  $S_2(b)$



pour  $b = b_0$ . Pour la première raie ( $j_i = 0 \rightarrow 1$ ), les termes en  $\cos\theta$  sont prépondérants (quadrupole-dipole induit :  $V_{\mu_1\alpha_2\theta_1}$ , dispersion en  $R^{-7} = V_{\alpha_2A_1//}$  et  $V_{\alpha_2A_{11}}$  et termes croisés correspondants).

Pour les raies suivantes ( $j_i \geq 1$ ), le processus ci-dessus ( $\Delta j = 1, \Delta k = 0$ ) devient rapidement non résonnant et l'élargissement est entièrement provoqué par le terme de dispersion  $V_{\alpha_2A_1}$ . Ce terme induit des transitions  $\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \Delta k = \pm 3$ . Etant donné que l'état initial de la transition optique est caractérisé par  $k = 0$  (rotation pure), l'état final de la transition induite par le potentiel  $V_{\alpha_2A_1}$  ne peut être que  $k = 3$ , ce que l'on a représenté sur la Fig. C3. On peut voir sur cette figure que ce type particulier de transitions résonnantes est spécifique aux états quantiques de la molécule d'ammoniac. Lorsque la molécule absorbante est une molécule linéaire, seul le premier processus ( $\Delta j = 1, \Delta k = 0$ ) peut exister. Etant donné que l'énergie de rotation augmente rapidement avec  $j$ , les largeurs des raies de rotation décroissent très vite dans le cas de couples molécule linéaire-atome. Un comportement analogue est obtenu également avec  $NH_3$  lorsque l'on supprime la contribution  $V_{\alpha_2A_1}$  au potentiel intermoléculaire (courbe en pointillé de la Fig. C1). On voit donc dès à présent l'importance de ce terme dans les mécanismes d'élargissement des raies de rotation de  $NH_3$ .

Examinons maintenant de manière plus détaillée l'élargissement de chacune des raies. On remarque que pour la transition optique  $j_i = 0 \rightarrow 1$ , la seule transition induite permise est du même type que la transition optique ( $\Delta j = \pm 1, \Delta k = 0 \rightarrow \pm$ ). Ensuite, pour la transition  $j_i = 1 \rightarrow 2$  et à fortiori pour les valeurs supérieures de  $j_i$ , les transitions  $\Delta j = \pm 1, \Delta k = \pm 3$  sont permises. Toutefois, en raison de l'effet de modulation à la fréquence  $\omega_{j_i, 0 \rightarrow j_i \pm 1, \pm 3}$  (et  $i \rightarrow f$ ), ce mécanisme n'est efficace que pour la transition  $20 \rightarrow 33$  ( $\nu'_{20,33} = 26.16 \text{ cm}^{-1}$ ) et c'est lui qui provoque le maximum de  $(\Delta\nu)_{1/2}$  autour de  $j_i = 2$ .

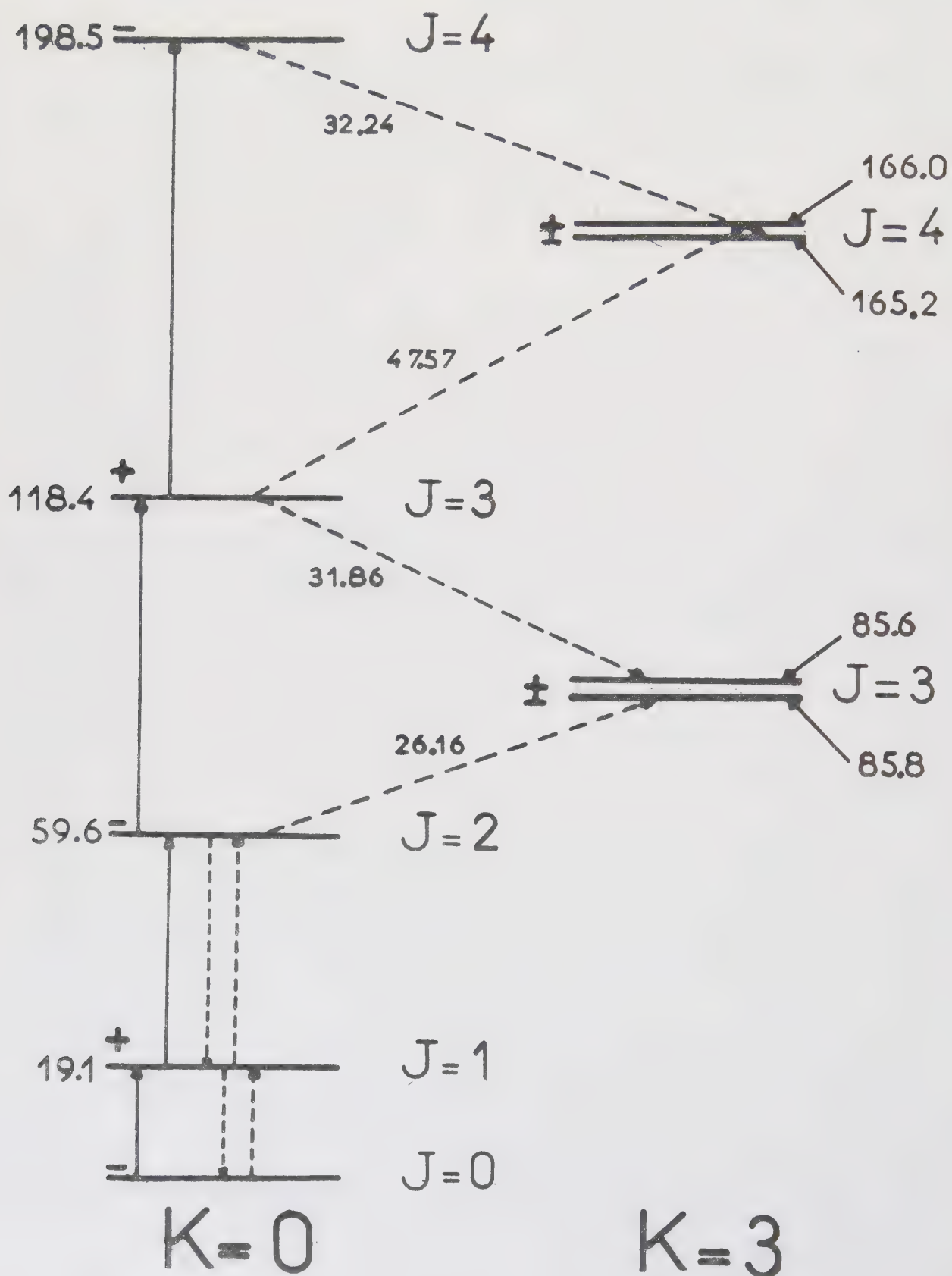
Pour toutes les autres transitions optiques  $j_i \geq 2$ , la résonance est due aux transitions induites  $\Delta j = 0, \Delta k = \pm 3$ . Dans ce cas la fréquence de

FIG. C3

Diagramme d'énergie pour la molécule  $\text{NH}_3$

—: transitions optiques

-----: transitions induites par collisions.



modulation  $\omega_{j_i, 0 \rightarrow j_i, \pm 3}$  (et  $i \rightarrow f$ ) est pratiquement indépendante de  $j_i$  ( $\nu' \approx 9$  (Co-Bo) + 0 ( $j_i$ )). En fait, la décroissance légère de cette fréquence quand  $j_i$  augmente jointe à une augmentation simultanée des éléments de matrice caractérisant la probabilité de transition induite (coefficients de Clebsch -Gordan), la courbe  $(\Delta\nu)_{1/2}(j_i)$  est légèrement croissante aux grandes valeurs de  $j_i$  (cf. Fig. C1).

## 2312 - Autres gaz rares

Les demi-largeurs des raies de rotation de  $\text{NH}_3$  perturbé par Ne, Ar et Kr ont été calculées de la même manière pour  $j_i$  variant de 0 à 10 et les résultats numériques correspondants sont rassemblés dans le tableau C.II. Les quelques valeurs expérimentales correspondantes figurent également dans ce tableau. On peut constater que l'accord entre la théorie et l'expérience pour la première raie ( $j_i = 0$ ) est plutôt bon, contrairement aux résultats antérieurs. En fait, les calculs précédents avaient été effectués avec les seules contributions d'induction  $V_{\mu_1\alpha_2^0 1}$  et  $V_{\mu_1\alpha_2^{\mu_1} 1}$  à l'énergie d'interaction. Or l'amplitude du terme  $V_{\mu_1\alpha_2^0 1}$  ne représente que 7% de celle des termes de dispersion  $V_{\alpha_2 A_{1//}}$  et  $V_{\alpha_2 A_{1\downarrow}}$  qui présentent la même dépendance angulaire. Le terme  $V_{\mu_1\alpha_2^{\mu_1} 1}$  ne permet pas de transitions résonnantes entre les niveaux de rotation de  $\text{NH}_3$  car les règles de symétrie lui correspondant sont  $\pm \rightarrow \pm$ . Sa contribution est donc pratiquement nulle sur tout le spectre.

Comme on pouvait s'y attendre, la seule différence observée sur les largeurs de raies due au passage d'un perturbateur à l'autre est une translation de la courbe  $(\Delta\nu)_{1/2}(j_i)$  dans le sens des  $\Delta\nu$  croissants en passant de Ne à Xe. Ceci est directement lié à l'augmentation concomitante de la polarisabilité qui intervient dans l'énergie de dispersion.

Il est important de remarquer ici que, contrairement au cas des molécules linéaires, le problème posé par le "cut-off" lorsque  $b_0$  est «  $\sigma$  » ne se pose plus dans ce cas. Ceci est la conséquence directe de l'existence des transitions quasi-résonnantes  $\Delta j = 0$ ,  $\Delta k = \pm 3$ .

TABLEAU C.II.

Spectre de rotation pure  
( $\Delta v$ )<sub>1/2</sub> (en cm.<sup>-1</sup> atm.<sup>-1</sup>) pour les raies de rotation  
 $j_i \rightarrow j_i + 1$  de NH<sub>3</sub> perturbé par les gaz rares.

| Etat initial        | j <sub>i</sub> = 0 |       |       | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
|---------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                     | a                  | b     | c     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| NH <sub>3</sub> -Ne | 0.040              | 0.038 | 0.050 | 0.042 | 0.043 | 0.041 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.040 | 0.041 | 0.041 | 0.041 |
| NH <sub>3</sub> -A  | 0.040              | 0.049 | 0.062 | 0.054 | 0.055 | 0.050 | 0.050 | 0.051 | 0.051 | 0.052 | 0.052 | 0.052 | 0.052 |
| NH <sub>3</sub> -Kr | 0.047              | 0.050 | 0.064 | 0.055 | 0.056 | 0.050 | 0.050 | 0.051 | 0.051 | 0.052 | 0.052 | 0.052 | 0.053 |
| NH <sub>3</sub> -Xe | -                  | 0.054 | 0.071 | 0.059 | 0.060 | 0.053 | 0.054 | 0.054 | 0.055 | 0.055 | 0.056 | 0.056 | 0.056 |

<sup>a</sup> Valeurs expérimentales : (BACHET (1973)).

<sup>b</sup> Valeurs calculées avec  $C_6 = \frac{3}{2} (\frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2})_{\alpha} 1^{\alpha} 2$

<sup>c</sup> Valeurs calculées avec  $C_6 = 4 \epsilon R_0^6$

Toutefois, nous n'avons pas reporté dans le tableau C.II les résultats correspondants relatifs à l'hélium pour les raisons qui viennent d'être invoquées. Cependant, ce cas présentant un intérêt astrophysique, nous lui avons réservé une place dans l'Appendice C3.

Nous avons aussi effectué le calcul de l'élargissement de la première raie ( $j_i = 0 \rightarrow 1$ ) en remplaçant dans l'expression de l'énergie de dispersion le facteur  $3/2 \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \alpha_1 \alpha_2$  par le coefficient de Lennard-Jones  $4 \epsilon \sigma_0^6$ . Celui-ci est environ 2 fois plus grand que celui-là pour les couples considérés. Les largeurs de raie correspondantes sont consignées en colonne 3 du tableau C.II. On voit que l'accord avec l'expérience est meilleur dans le premier cas, c'est pourquoi les calculs ultérieurs seront effectués dans ces conditions. Toutefois, en raison de l'imprécision dans la détermination des constantes d'hyperpolarisabilité  $A_{1//}$ ,  $A_{1\perp}$ ,  $A_1'$ , il est impossible de justifier la valeur absolue de l'amplitude du potentiel de dispersion. Cependant, l'effet de cette amplitude ne se reporte pas de manière sensible sur la largeur de raie (interactions en  $b^{-12}$ ) de sorte que tout ce qui est dit ici concernant les mécanismes d'élargissement peut être analysé de manière précise.

Enfin, il faut mentionner que l'existence de tels mécanismes faisant intervenir des transitions  $\Delta k = \pm 3$  a déjà été signalée par OKA (1968) à partir d'expériences de double résonance entre les niveaux de rotation de l'ammoniac. Afin d'expliquer un tel mécanisme, normalement inexistant en spectroscopie, Oka proposait l'introduction du potentiel octupole-dipole induit  $V_{\mu_1 \alpha_2 \Omega_1}$  dont la dépendance angulaire est en  $\cos \theta \sin^3 \theta \cos 3 \psi$ . Nous n'avons pas jugé opportun d'introduire ce potentiel dans notre calcul car il est d'ordre supérieur ( $R^{-8}$ ) aux termes retenus et de plus, il n'existe actuellement aucune détermination de la valeur du moment octupolaire de  $NH_3$ .

## 232 - Le spectre d'inversion

Le spectre d'inversion de l'ammoniac se situe dans le domaine microonde entre 0.4 et 1  $cm^{-1}$  pour  $j_i$  variant entre 1 et 10 et  $k_i$  entre 1 et  $j_i$ .

Il a été très étudié aussi bien du point de vue théorique que du point de vue expérimental (voir par exemple ANDERSON (1949), LEGAN (1965), MURPHY (1969)). Cependant, les calculs antérieurs des largeurs de raies ont été effectués sans tenir compte de l'énergie de dispersion en  $R^{-7}$  puisque nous sommes les premiers à avoir récemment proposé l'expression de cette énergie (BONAMY (1970)). Les calculs que nous présentons ici ont été faits de la même manière que dans le paragraphe précédent. Les règles de sélection optiques dans ce cas sont :

$$\Delta j = 0 \quad , \quad \Delta k = 0 \quad , \quad \pm \rightarrow \mp$$

Il faut mentionner que les approches théoriques antérieures du calcul des largeurs de raies d'inversion de  $\text{NH}_3$  ont été très simplifiées. En effet, les seules transitions induites possibles (dues à un potentiel en  $\cos \theta$ ) sont les transitions d'inversion qui mettent en jeu des énergies de l'ordre de  $1 \text{ cm}^{-1}$ , alors la valeur correspondante de  $k$  ( $k = \omega \frac{b}{v}$ ) peut être approchée par zéro et tous les facteurs de résonance (fonctions  $g(k)$ ) sont égaux à 1. L'expression de  $S_2(b)$  se met alors sous une forme analytique simple qui ne nécessite pas de calcul numérique. Cependant, ces calculs ignorent la possibilité de transitions induites  $\Delta k \neq 0$ , qui peuvent jouer un rôle important dans les mécanismes d'élargissement, comme nous le verrons par la suite.

#### 2321 - $\text{NH}_3\text{-Xe}$

Les demi-largeurs à mi-hauteur des raies d'inversion de l'ammoniac perturbé par le Xénon (à  $300^\circ\text{K}$ ) sont présentées sur la Fig. C4. La première constatation au vu de cette figure est la valeur constante de la largeur des raies  $j = k$ , sauf pour les deux premières raies. De plus, pour  $j \neq k$  et  $j > 4$ , toutes les courbes présentent un minimum à la valeur  $k = 4$ . L'examen rapide de cette figure montre clairement que les mécanismes d'élargissement sont différents lorsque  $j = k$  ou  $j \neq k$ , d'où la distinction suivante :

#### Raies $j = k$

Les différentes contributions à  $S_2(b_0)$  provenant des différents termes

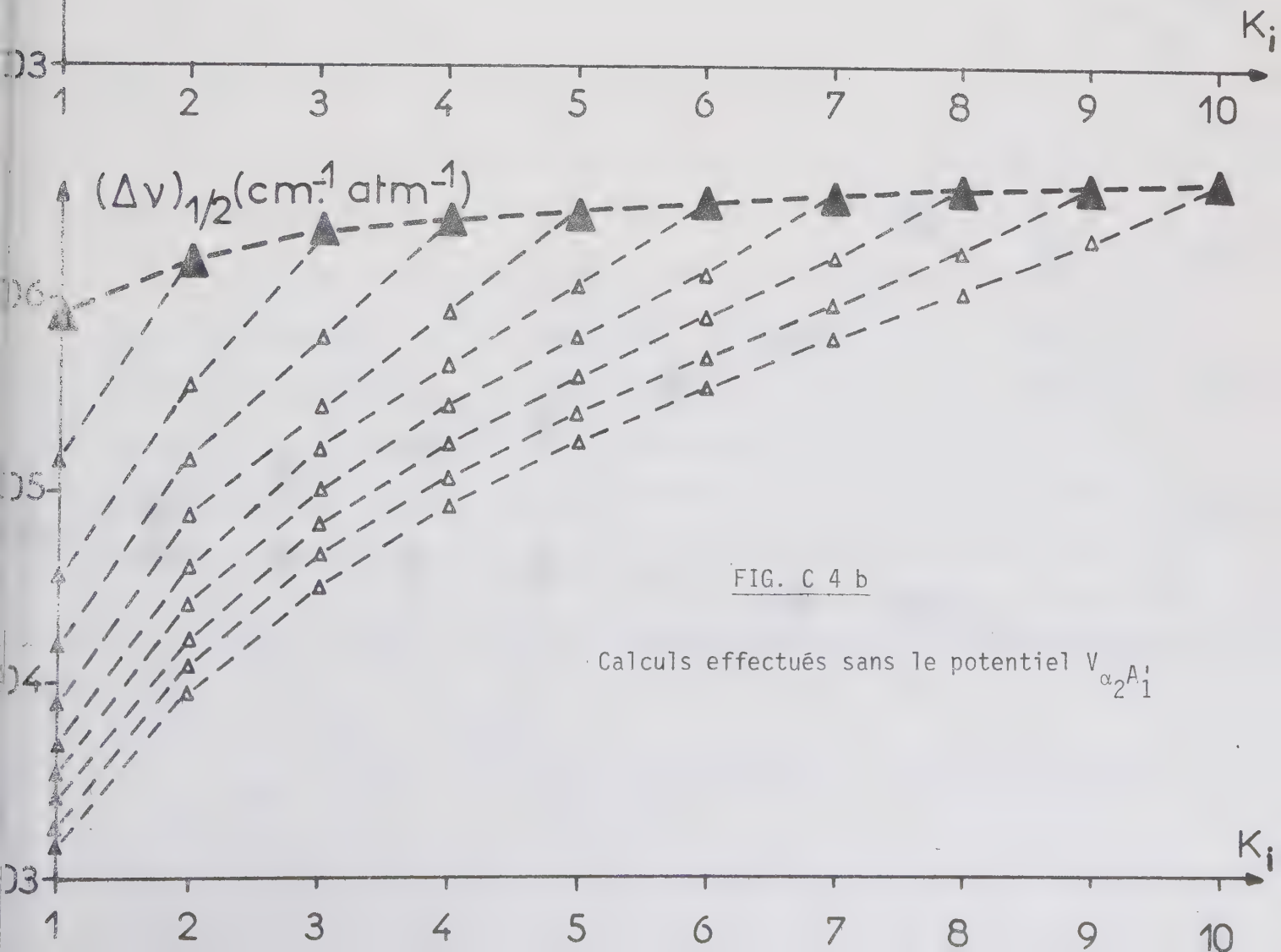
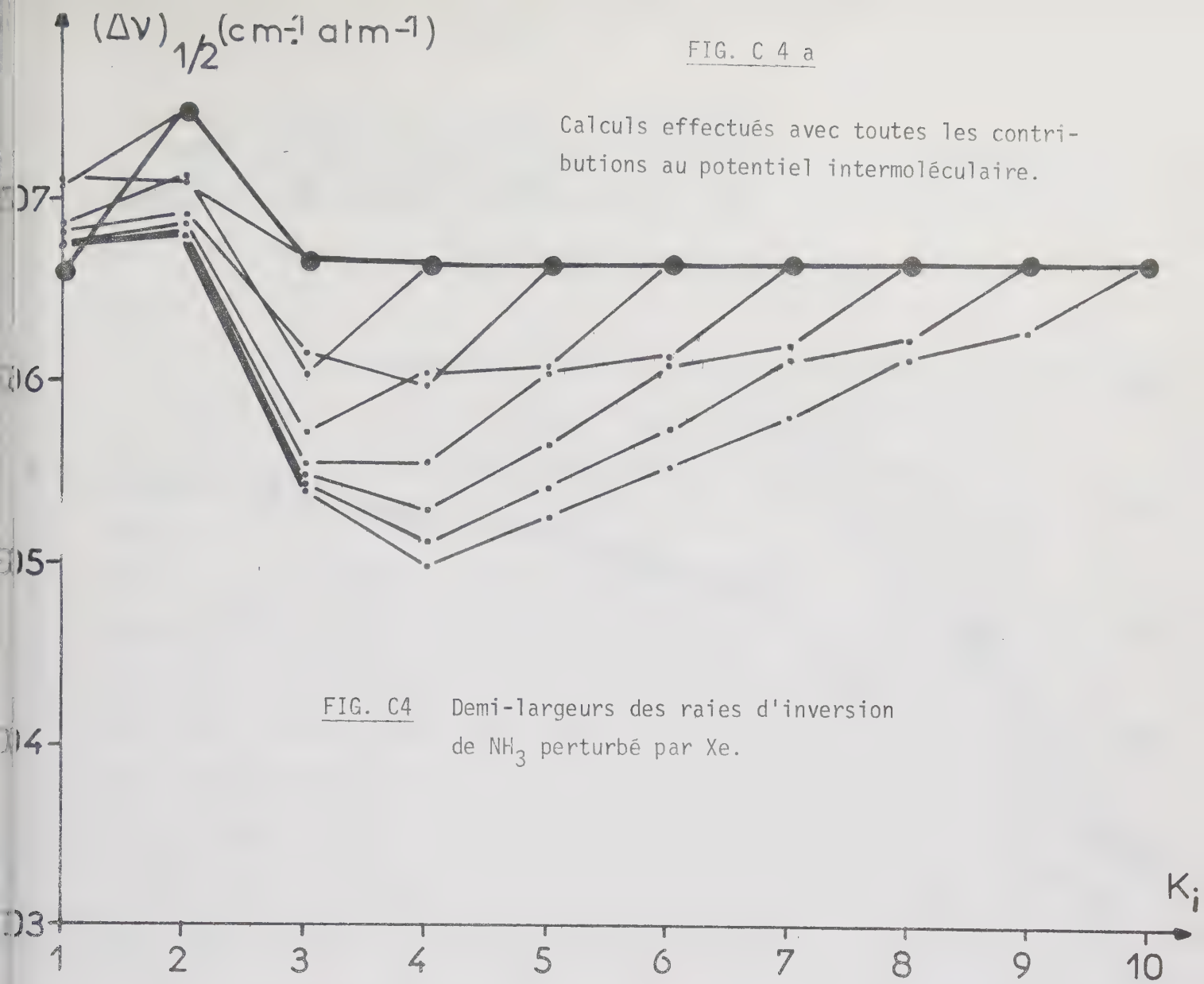
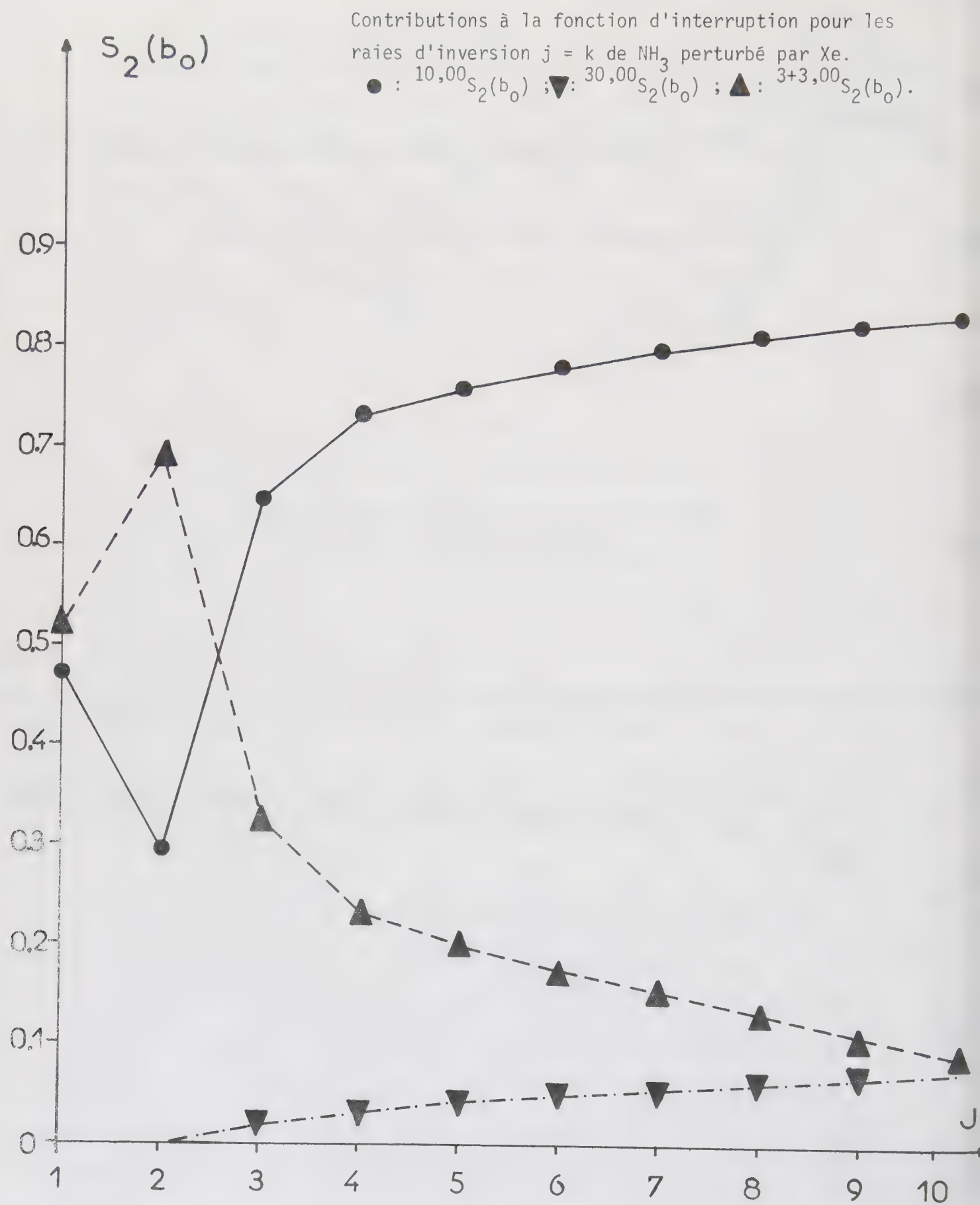


FIG. C5



du potentiel intermoléculaire sont reportées sur la Fig. C5. Pour  $j \geq 4$ , le mécanisme collisionnel prépondérant est de même nature que le mécanisme optique ( $\Delta j = \Delta k = 0, \pm \rightarrow \mp$ ). Il est dû aux termes  $V_{\mu_1 \alpha_2 \Theta_1}$ ,  $V_{\alpha_2 A_{1//}}$  et  $V_{\alpha_2 A_{1\perp}}$  du potentiel.

L'énergie correspondant à ces transitions est pratiquement constante (de  $0.79 \text{ cm}^{-1}$  pour la raie 1-1 à  $0.96 \text{ cm}^{-1}$  pour la raie 10-10) et le facteur de résonance  $g_3(k_0)$  est toujours égal à 1 (chocs totalement résonnants). En fait, les transitions quasi-résonnantes  $\Delta j = -1, \Delta k = -3$  induites par le potentiel  $V_{\alpha_2 A_1'}$  existent toujours (sauf évidemment pour  $j = k = 1$ ) et sont également efficaces dans l'élargissement (elles contribuent de 40% pour  $j = 3$  à 10% pour  $j = 10$  à  $S_2(b_0)$ ). Toutefois, comme c'est toujours le cas lorsqu'il existe déjà une contribution résonnante, l'effet d'une autre contribution est pratiquement inexistant sur la largeur de la raie. C'est ce que l'on constate ici ( $\lesssim 6\%$  pour  $j \geq 3$ ). Ce qui vient d'être dit est, en somme, une justification des approximations faites dans les travaux antérieurs, lorsque seuls les mécanismes collisionnels d'inversion étaient pris en compte.

La valeur constante des demi-largeurs s'explique alors aisément puisque les probabilités de transition sont pratiquement indépendantes de  $j$ .

Il reste encore à expliquer le comportement différent des deux premières raies d'inversion, dû à l'existence de résonances particulières, provoquées par le potentiel  $V_{\alpha_2 A_1'}$ . En effet, pour la raie  $j = k = 1$ , la transition  $11 \rightarrow 22$  ( $\Delta j = +1, \Delta k = \pm 3, \pm \rightarrow \pm$ ) est presque résonnante ( $g_7(k_0) = 0.17$ ) et constitue le processus d'élargissement prédominant (cf. Fig. C6). De plus, pour la raie  $j = k = 2$ , outre la transition induite  $22 \rightarrow 11$  que l'on vient de citer, la transition  $22 \rightarrow 21$  ( $\Delta j = 0, \Delta k = \pm 3, \pm \rightarrow \pm$ ) est particulièrement efficace dans l'élargissement ( $g_7(k_0) = 0.53$ ) et est responsable de l'accroissement local de la largeur de raie (cf. Fig. C4 a).

Tous les points que nous venons de souligner ressortent clairement

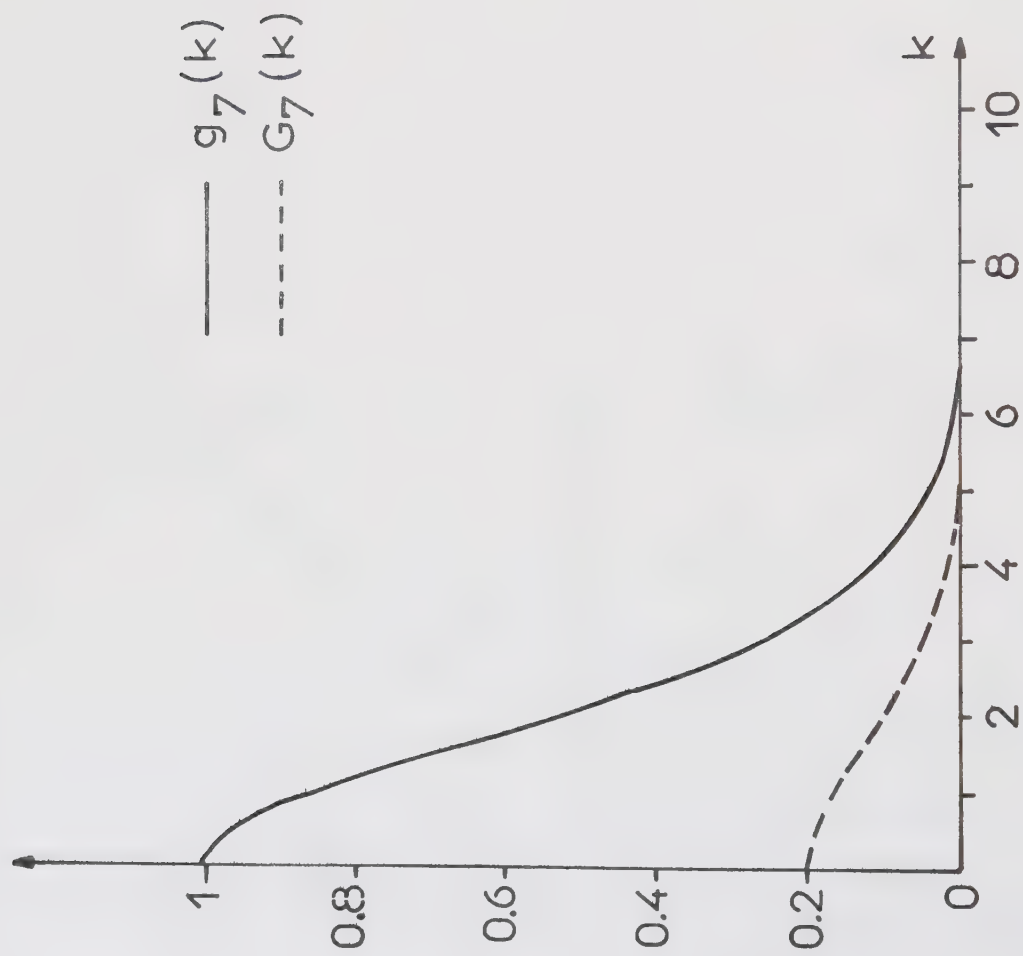


FIG. C6

Variation en fonction de  $k$  de la fonction de résonance  $g_7(k)$  et de la fonction intégrée  $G_7(k)$  correspondant au potentiel  $V_{\alpha_2 A_1^{i \cdot}}$

de la comparaison des figures C4a et C4b, cette dernière résultant de calculs excluant le potentiel  $V_{\alpha_2 A_1}$ . Comme on devait s'y attendre, les courbes  $j = k$  de ces deux figures ne diffèrent de façon substantielle que pour  $k = 1$  et  $2$ .

#### Raies $j \neq k$

On remarque sur la figure C4a que les courbes  $(\Delta v)_{1/2} = f(k)$  pour  $j \neq k$  ont la même allure quel que soit  $j \geq 4$ . Une discussion exhaustive peut donc être menée pour une valeur particulière de  $j$ . Les différentes contributions à  $S_2(b)$  pour  $b = b_0$  sont portées sur la Fig. C7 pour  $j = 9$  et  $k$  variable. Lorsque  $k$  est supérieur à 4, le processus d'élargissement prépondérant est encore dû aux transitions d'inversion induites par les potentiels en  $\cos \theta (V_{\mu_1 \alpha_2 \theta_1}, V_{\alpha_2 A_1 //}$  et  $V_{\alpha_2 A_1 \perp})$ . Par contre, pour les petites valeurs de  $k$  ( $k \lesssim 3$ ), les transitions  $\Delta j = 0, \Delta k = \pm 3$  induites par le potentiel  $V_{\alpha_2 A_1}$  sont responsables de l'élargissement. En effet, comme on peut le voir sur la figure C8, ces transitions induites deviennent alors pratiquement résonnantes (car l'énergie de la transition est proportionnelle à  $(k'^2 - k^2)$ ) et on rappelle que l'amplitude du potentiel  $V_{\alpha_2 A_1}$  est plus grande que celle de toutes les autres contributions.

Ce fait est souligné sur la figure C4b (courbes en pointillés) ; les largeurs de raies décroissent de façon notable lorsque  $(j - k)$  augmente si le potentiel  $V_{\alpha_2 A_1}$  n'est pas pris en considération.

Deux autres remarques peuvent être faites à l'examen de la figure C4a. Tout d'abord, un minimum apparaît pour  $k = 4$  et en outre les largeurs de raies ont une valeur constante pour  $k = 1$  et  $2$  quel que soit  $j$ . L'apparition d'un minimum résulte de deux effets concurrentiels : d'un côté, les transitions  $\Delta j = 0, \Delta k = \pm 3$  jouent un rôle important pour  $k < 4$  (cf. supra) et d'un autre côté l'amplitude de probabilité des transitions d'inversion (coefficients de Clebsch-Gordan) décroît avec  $k$ , ces transitions étant toutefois toujours résonnantes (non modulées en fréquence). De plus, le fait que  $(\Delta v)_{1/2}(j)$  garde une valeur constante pour  $k = 1$  et  $2$  provient des remarques suivantes : le potentiel de dispersion en  $R^{-7}$  ( $V_{\alpha_2 A_1}$ ) est le seul à jouer un rôle et l'énergie mise en jeu dans les transitions concernées est proportionnelle à

FIG. C7

Différentes contributions à la fonction d'interruption pour  $j_i = 9$  et  $k_i$  variable dans le spectre d'inversion de  $\text{NH}_3$  perturbé par Xe.

Les notations sont les mêmes que sur la Fig. C5 ;

de plus,  $\circ$  :  $3-3,00S_2(b_0)$

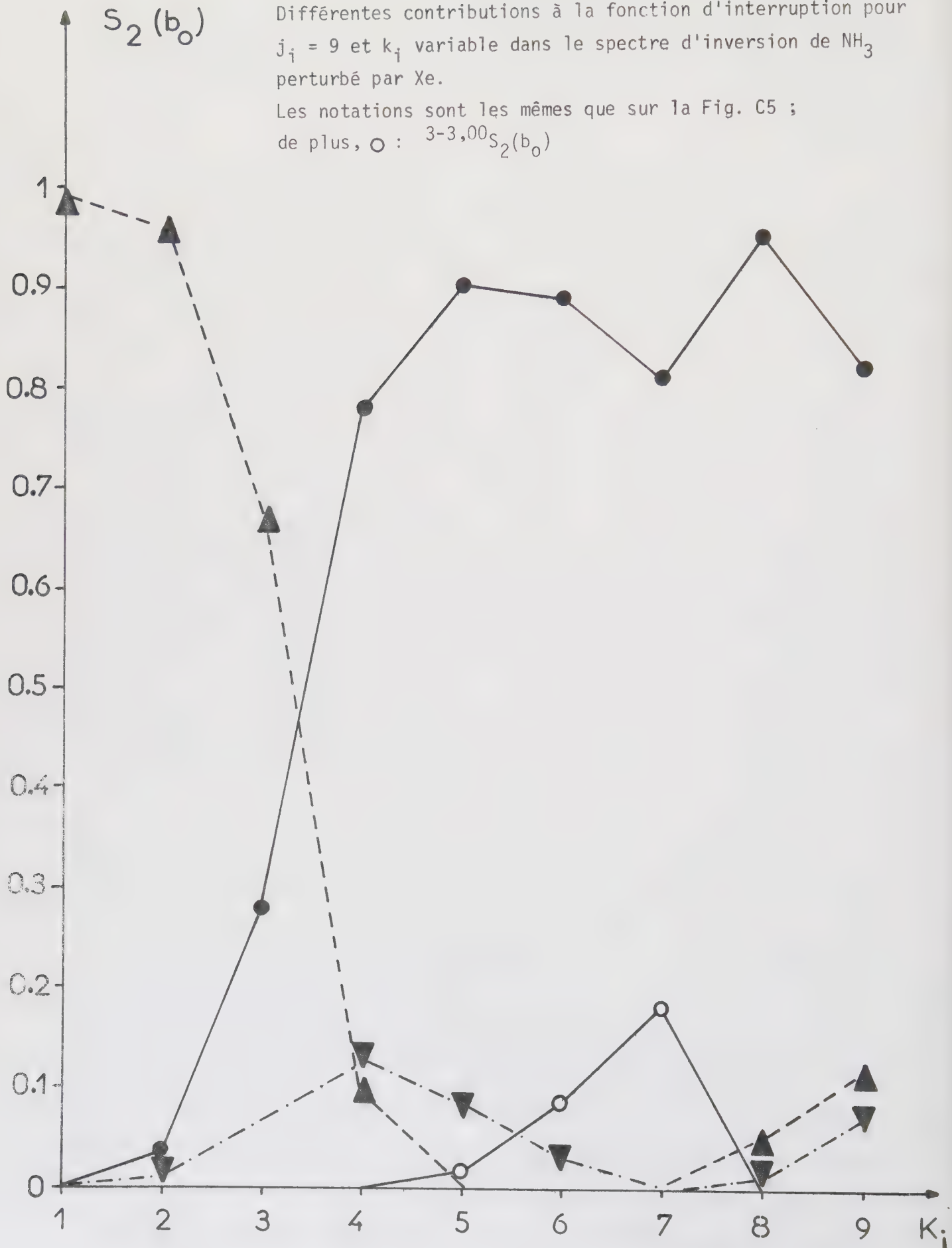
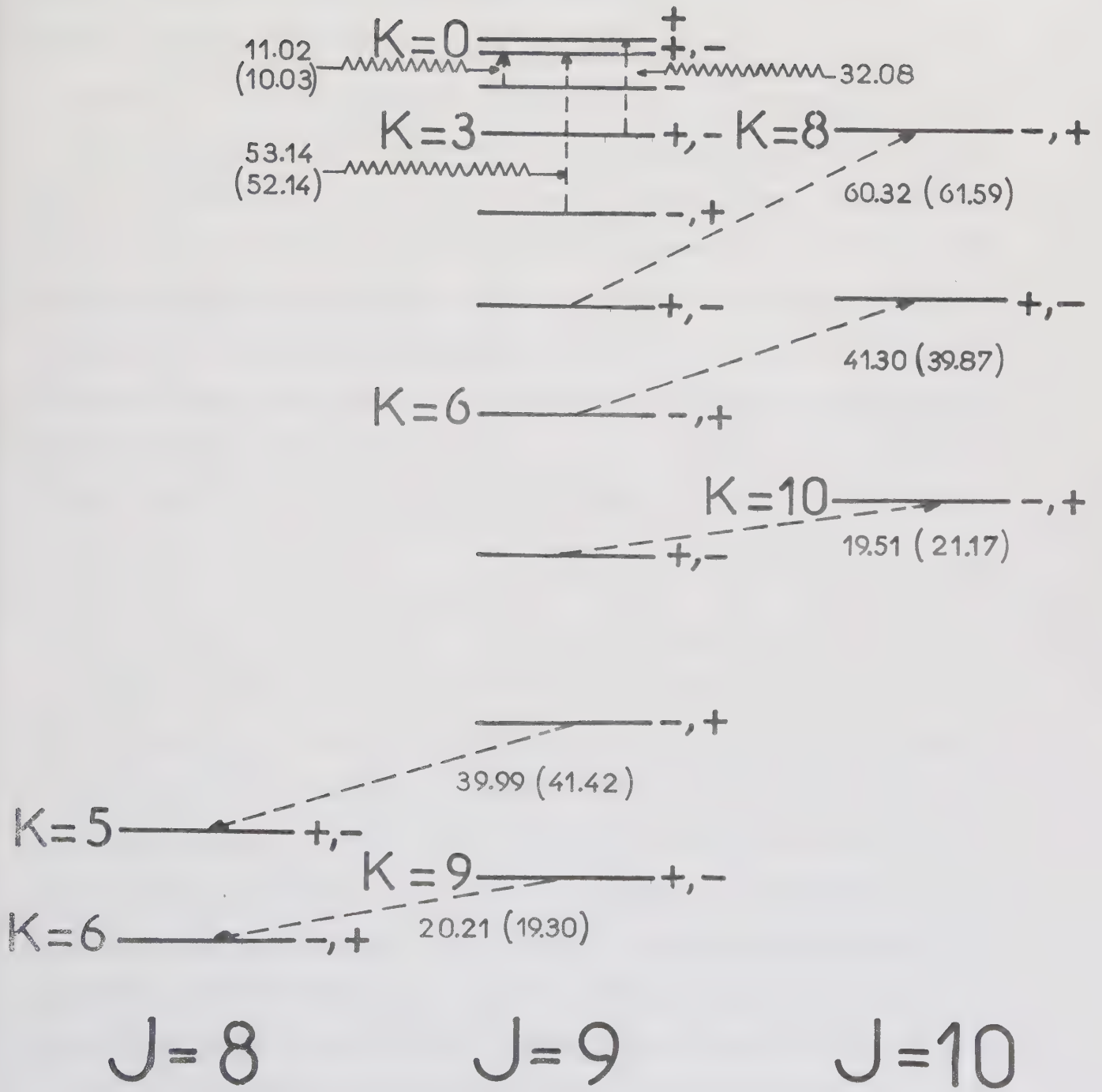


FIG. C8

Diagramme d'énergie repéré par rapport  
au niveau  $j_i = 9$  de la molécule  $\text{NH}_3$ .



$|k'^2 - k^2| = 3 (v_{11 \rightarrow 12} \approx v_{22 \rightarrow 21})$  ; l'amplitude des éléments de matrice correspondants est pratiquement indépendante de  $j$ .

En résumé, on peut dire que les raies d'inversion pour  $j = k$  ou pour  $j \neq k > 4$  sont élargies par le mécanisme collisionnel  $\Delta j = \Delta k = 0, \pm \rightarrow \mp$  (potentiels en  $\cos \theta$ ). Eu égard à la très faible valeur de l'énergie mise en jeu au cours de ces transitions, les chocs sont optiquement efficaces quelque soit  $k$ . De plus, pour  $j = k$ , les éléments de matrice caractérisant ces transitions ont une valeur pratiquement indépendante de  $j$  de sorte que les largeurs de raies sont constantes. Pour  $k \neq j$ , la valeur décroissante de ces éléments de matrice s'accompagne d'un rétrécissement des raies lorsque  $(j - k)$  augmente. Lorsque  $k$  est inférieur à 4, un nouveau type de transitions induites  $\Delta j = 0, \Delta k = \pm 3, \pm \rightarrow \pm$  apparaît (potentiel en  $\sin^3 \theta \cos 3 \psi$ ). Il en résulte une augmentation importante de la largeur de raie et, par voie de conséquence, l'apparition d'un minimum de  $(\Delta \nu)_{1/2}$  pour  $k = 4$ . De plus, ce dernier type de transitions étant particulièrement résonnant pour  $j = k = 2$ , un maximum apparaît sur la courbe  $(\Delta \nu)_{1/2} = f(k)$ .

#### 2322 - Autres gaz rares

Les valeurs calculées et les quelques résultats expérimentaux correspondants sont reportées dans le tableau C. III pour  $1 \leq j_i \leq 10$ . L'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant compte tenu de l'imprécision des valeurs des constantes  $A_{1//}$ ,  $A_{1\perp}$  et  $A'_1$  et de la marge d'erreur habituelle sur les mesures. De plus, on retrouve bien, au vu des résultats expérimentaux de MURPHY et BOGGS (1969) et de LEGAN (1965), le fait que la largeur de raie est constante pour  $j = k > 3$ . Il serait évidemment intéressant d'avoir des données expérimentales sur les raies  $j = k < 3$  et les raies  $k \neq j$  afin de pouvoir confirmer le rôle important des transitions  $\Delta k = \pm 3$  dans les mécanismes d'élargissement des raies d'inversion. Rappelons toutefois que ces transitions induites ont été observées expérimentalement par OKA (1968) par la méthode de double résonance en microonde. Mais, contrairement

à 0ka, nous venons d'interpréter ce type de transitions comme étant dû au terme  $V_{\alpha_2 A_1'}$  de l'énergie de dispersion en  $R^{-7}$ .

Pour les mêmes raisons que celles invoquées dans le paragraphe 231, le cas de l'hélium sera traité à part (Appendice C3).

### 233 - Le spectre de rotation-inversion

On rappelle qu'il se situe dans l'infrarouge lointain et qu'il est régi par les règles de sélection optiques :

$$\Delta j = \pm 1, \Delta k = 0 \text{ (avec } k \neq 0), \pm \rightarrow \mp$$

Chaque raie repérée par les nombres quantiques  $j$  et  $k$  est un doublet, et on traite ici chacune des composantes du doublet séparément. Les états initial et final correspondant à chaque raie sont caractérisés par la symétrie de la fonction d'onde ( $\epsilon = \pm 1$ ).

#### 2331 - $\text{NH}_3\text{-Xe}$

Les calculs ont été effectués dans les mêmes conditions que précédemment et les résultats correspondants sont traduits sur la figure C9. A première vue, on note une ressemblance frappante entre cette figure et la figure C4a. Les valeurs comparables de  $(\Delta\nu)_{1/2}$  ne diffèrent jamais de plus de 5%. Ce fait s'explique très facilement quand on se reporte aux mécanismes qui induisent les transitions au cours d'un choc. En effet, la probabilité pour la molécule  $\text{NH}_3$  d'effectuer des transitions  $\Delta j = \pm 1$  étant négligeable devant celle de transitions d'inversion ( $\Delta j = 0$ ), les mécanismes d'élargissement seront donc les mêmes dans le spectre de rotation-inversion que dans le spectre d'inversion. En fait, les largeurs des raies sont légèrement plus petites dans le premier cas. Ceci provient du fait que les contributions  $S_2(b)_{\text{outer } j}$  et  $S_2(b)_{\text{outer } f}$  à la section différentielle de collision sont pratiquement égales pour une raie d'inversion, et qu'elles diffèrent pour une raie de rotation-inversion parce que  $j_f = j_i + 1$ , alors,

TABLEAU C.III.

Spectre d'Inversion

$(\Delta\nu)_{1/2}$  (en  $\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$ ) pour les raies d'inversion  
 $\vec{j}_i, k_i, \epsilon_i \rightarrow \vec{j}_i, k_i - \epsilon_i$  de  $\text{NH}_3$  perturbé par les gaz rares.<sup>†</sup>

| Etat initial    | $k_i=1$                                  | 2                                | 3                                          | 4                                          | 5                                | 6                                          | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----------------|------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------|---|---|---|----|
| $\vec{j}_i = 1$ | a 0.045<br>b 0.059<br>c 0.060<br>d 0.066 |                                  |                                            |                                            |                                  |                                            |   |   |   |    |
| 2               | a 0.045<br>b 0.060<br>c 0.064<br>d 0.071 | 0.048<br>0.065<br>0.068<br>0.075 |                                            |                                            |                                  |                                            |   |   |   |    |
| 3               | a 0.045<br>b 0.061<br>c 0.064<br>d 0.071 | 0.044<br>0.061<br>0.064<br>0.071 | 0.043*<br>0.044<br>0.058<br>0.061<br>0.066 |                                            |                                  |                                            |   |   |   |    |
| 4               | a 0.043<br>b 0.059<br>c 0.062<br>d 0.069 | 0.045<br>0.061<br>0.064<br>0.071 |                                            | 0.044*<br>0.042<br>0.057<br>0.060<br>0.067 |                                  |                                            |   |   |   |    |
| 5               | a 0.042<br>b 0.058<br>c 0.061<br>d 0.068 | 0.043<br>0.059<br>0.062<br>0.069 | 0.041<br>0.055<br>0.056<br>0.062           | 0.039<br>0.052<br>0.054<br>0.060           | 0.041<br>0.057<br>0.060<br>0.067 |                                            |   |   |   |    |
| 6               | a 0.042<br>b 0.058<br>c 0.061<br>d 0.068 | 0.042<br>0.058<br>0.062<br>0.069 | 0.040<br>0.052<br>0.053<br>0.057           | 0.039<br>0.052<br>0.055<br>0.061           | 0.039<br>0.052<br>0.055<br>0.061 | 0.043*<br>0.041<br>0.057<br>0.060<br>0.067 |   |   |   |    |

|    |   |       |       |  |       |  |       |       |  |       |       |  |       |       |
|----|---|-------|-------|--|-------|--|-------|-------|--|-------|-------|--|-------|-------|
| 7  | a | 0.042 | 0.042 |  | 0.039 |  | 0.037 | 0.038 |  | 0.039 | 0.041 |  |       |       |
|    | b | 0.058 | 0.058 |  | 0.050 |  | 0.049 | 0.052 |  | 0.053 | 0.057 |  |       |       |
|    | c | 0.061 | 0.062 |  | 0.051 |  | 0.050 | 0.055 |  | 0.056 | 0.060 |  |       |       |
|    | d | 0.068 | 0.068 |  | 0.056 |  | 0.056 | 0.061 |  | 0.062 | 0.067 |  |       |       |
| 8  | a | 0.042 | 0.042 |  | 0.038 |  | 0.036 | 0.037 |  | 0.038 | 0.041 |  |       |       |
|    | b | 0.058 | 0.058 |  | 0.049 |  | 0.046 | 0.049 |  | 0.052 | 0.057 |  |       |       |
|    | c | 0.061 | 0.061 |  | 0.051 |  | 0.048 | 0.051 |  | 0.055 | 0.060 |  |       |       |
|    | d | 0.068 | 0.068 |  | 0.055 |  | 0.053 | 0.057 |  | 0.061 | 0.067 |  |       |       |
| 9  | a | 0.042 | 0.042 |  | 0.038 |  | 0.034 | 0.035 |  | 0.037 | 0.038 |  | 0.040 |       |
|    | b | 0.058 | 0.058 |  | 0.049 |  | 0.044 | 0.046 |  | 0.049 | 0.052 |  | 0.057 |       |
|    | c | 0.061 | 0.061 |  | 0.050 |  | 0.046 | 0.049 |  | 0.052 | 0.055 |  | 0.060 |       |
|    | d | 0.068 | 0.068 |  | 0.054 |  | 0.051 | 0.054 |  | 0.058 | 0.062 |  | 0.067 |       |
| 10 | a | 0.042 | 0.042 |  | 0.038 |  | 0.034 | 0.033 |  | 0.035 | 0.037 |  | 0.039 | 0.040 |
|    | b | 0.058 | 0.058 |  | 0.049 |  | 0.044 | 0.044 |  | 0.047 | 0.050 |  | 0.054 | 0.056 |
|    | c | 0.061 | 0.061 |  | -     |  | -     | -     |  | -     | 0.053 |  | 0.057 | 0.060 |
|    | d | 0.068 | 0.068 |  | -     |  | 0.050 | 0.053 |  | 0.055 | 0.058 |  | 0.063 | 0.067 |

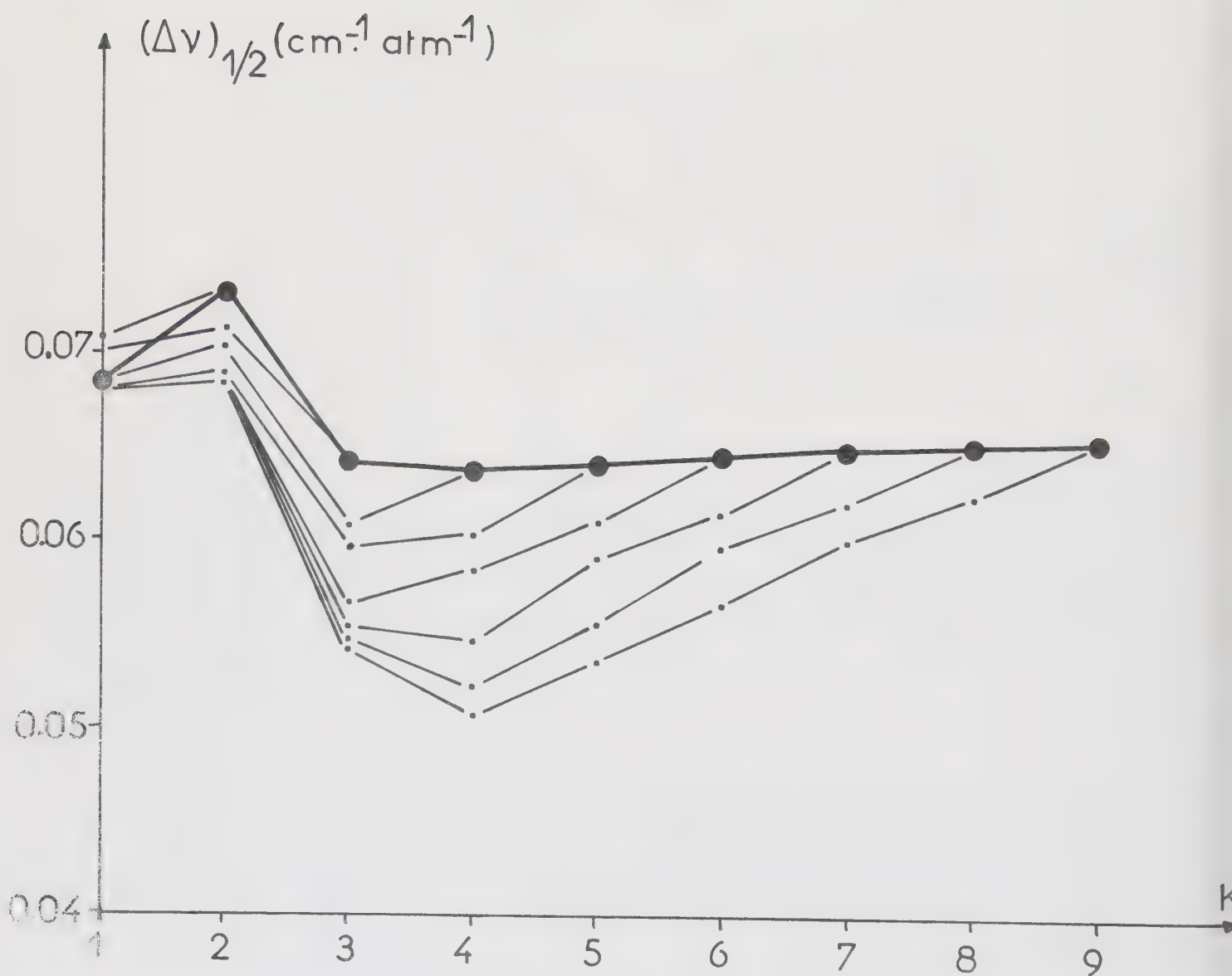
\* Les valeurs expérimentales correspondant aux raies d'inversion du couple NH<sub>3</sub>-Argon ont été obtenues par LEGAN (1965) et MURPHY (1969).

+ Ces valeurs ont été calculées avec  $C_6 = \frac{3}{2} \left( \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \right)^{\alpha_1 \alpha_2}$

a<sub>NH<sub>3</sub>-Neon</sub> , b<sub>NH<sub>3</sub>-Argon</sub> , c<sub>NH<sub>3</sub>-Krypton</sub> ; d<sub>NH<sub>3</sub>-Xenon</sub>.

FIG. C9

Demi-largeurs des raies de rotation-inversion  
de  $\text{NH}_3$  perturbé par Xe.



étant donné que le terme  $S_2(b)_{\text{middle}}$  est nul pour toutes les contributions importantes,  $S_2(b)_{\text{total}}$  est simplement la somme  $S_2(b)_{\text{oi}} + S_2(b)_{\text{of}}$ , et on peut en déduire, avec une très bonne approximation la relation suivante :

$$\{\Delta v_{j_i, l_i}\}_{\text{rot-inv}} = \frac{1}{2} \{\Delta v_{j_i, k_i} + \Delta v_{j_{i+1}, k_i}\}_{\text{inv}} \quad (\text{III.1.14})$$

Puisque  $\{S_2(b)_{\text{of}}\}_{j+1, k}$  est inférieur à  $\{S_2(b)_{\text{of}}\}_{j, k}$  (sauf pour  $j = k = 1$ ) il résulte que  $\{(\Delta v)_{1/2}\}_{\text{rot-inv}} < \{(\Delta v)_{1/2}\}_{\text{inv}}$

#### 2332 - Autres gaz rares

Les calculs ont été effectués avec tous les autres perturbateurs. Toutefois, eu égard à ce qui vient d'être dit plus haut, nous n'avons pas jugé nécessaire de donner les valeurs numériques correspondantes. Les largeurs des raies de rotation-inversion se déduisent immédiatement des largeurs des raies d'inversion (tableau CII) par application de l'équation (III.1.14)

Les seules données expérimentales correspondant à ce cas sont celles de LIGHTMAN et BEN REUVEN (1972), mais les perturbateurs ne sont pas des atomes. Ces auteurs considèrent chaque transition  $j \rightarrow j + 1$  comme un seul doublet et non pas comme une superposition de plusieurs doublets. Ils émettent l'hypothèse que tous les doublets  $k \neq 0$  ont une même largeur. L'étude qui vient d'être effectuée constitue une première justification théorique de cette hypothèse.

#### 24 - Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait ressortir le rôle prépondérant joué par le *potentiel de dispersion* en  $R^{-7}$  dans l'élargissement des raies de rotation et d'inversion de  $\text{NH}_3$  perturbé par des atomes. Ce résultat est d'autant plus important que c'est la première fois que ce potentiel est pris en compte. Son expression analytique et les valeurs numériques des constantes

$A_{//}$ ,  $A_{\perp}$  et  $A'$  pour l'ammoniac ont été proposés par nous. On rappelle que l'expression de cette énergie de dispersion se décompose en deux termes qui mettent en jeu des mécanismes complètement différents. Le premier terme, qui fait apparaître les contributions  $V_{\alpha_2 A_{1//}}$  et  $V_{\alpha_2 A_{1\perp}}$  a une dépendance angulaire en  $\cos \theta$ , c'est-à-dire la même que celle de l'interaction  $V_{\mu_1 \alpha_2 \theta_1}$  mais d'amplitude beaucoup plus grande. Le second terme  $V_{\alpha_2 A'_1}$  a une dépendance angulaire en  $\sin^3 \theta \cos 3\phi$  de nature complètement différente de tous les autres termes d'ordre égal ou inférieur. Cette contribution permet à la molécule d'effectuer des transitions collisionnelles induites régies par les règles de sélection :

$$\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \quad ; \quad \Delta k = \pm 3 \quad ; \quad \pm \rightarrow \pm$$

Le premier terme est responsable de l'élargissement des raies d'inversion et de rotation-inversion pour  $j = k \gtrsim 3$ , le mécanisme collisionnel mettant en jeu les transitions d'inversion  $\Delta j = \Delta k = 0 \pm \rightarrow \mp$ . Etant donné la valeur très faible de l'énergie mise en jeu au cours de ces transitions, les chocs sont totalement efficaces.

Le second terme est essentiel dans l'élargissement des raies de rotation pure. Les transitions induites au cours des chocs obéissent aux règles de sélection  $\Delta j = 0, \Delta k = \pm 3, \pm \rightarrow \pm$ . L'énergie correspondante ne dépendant pas de  $j$ , les largeurs de raies calculées ont une valeur constante. Ce phénomène est tout à fait nouveau par rapport à ce qui avait été observé antérieurement dans le cas de molécules linéaires. Il résulte de ceci que l'hypothèse de trajectoire rectiligne, spécifique à la théorie d'Anderson, n'est plus mise en défaut pour tous les perturbateurs considérés (sauf l'hélium), le paramètre d'impact  $b_0$  étant supérieur au diamètre cinétique  $\sigma$  sur tout le domaine de variation de  $j$ . Ce type de transitions joue également un rôle clé dans le spectre d'inversion pour  $j \neq k$  lorsque  $(j - k)$  est grand.

Enfin, nous avons montré que les mécanismes qui régissent l'élargissement des raies d'inversion et celui des raies de rotation-inversion sont les

mêmes, et qu'ils sont de nature différente des mécanismes d'élargissement des raies de rotation pure.

### 3 - La molécule $\text{NH}_3$ est perturbée par des molécules non polaires

Après avoir souligné l'importance des transitions  $\Delta k = \pm 3$  dans les mécanismes d'élargissement de  $\text{NH}_3$  perturbé par les gaz rares, il nous a semblé intéressant d'aborder l'étude des collisions  $\text{NH}_3$ -molécules linéaires. En effet, ce même type de transitions a été observé par OKA (1972) pour les collisions  $\text{NH}_3\text{-H}_2$  au moyen d'expériences de double résonance. En outre, de nombreuses données expérimentales sont disponibles pour les couples que nous allons étudier, c'est-à-dire  $\text{NH}_3\text{-H}_2$ ,  $\text{NH}_3\text{-N}_2$  et  $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ .

#### 31 - Le potentiel intermoléculaire

L'énergie potentielle d'interaction binaire entre une molécule d'ammoniac et une molécule ne possédant pas de moment dipolaire s'écrit (cf. éq. (III.1.8)) :

$$V = V_{\text{elec}} + V_{\text{ind}} + V_{\text{disp}}$$

$$\text{avec } V_{\text{elec}} = V_{\mu_1\theta_2} + V_{\theta_1\theta_2} \quad (\text{III.1.15})$$

$$V_{\text{ind}} = V_{\mu_1\alpha_2\mu_1} + V_{\mu_1\alpha_2\theta_1} \quad (\text{III.1.16})$$

$$V_{\text{disp}} = V_{\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2} + V_{\alpha_2A_{1//}} + V_{\alpha_2A_{1\perp}} + V_{\alpha_2A'_1} \quad (\text{III.1.17})$$

Les expressions des contributions d'induction et de dispersion sont les mêmes que dans le cas où le perturbateur est un atome. Celles des nouvelles contributions de nature électrostatique sont données dans l'Appendice C2.

#### 32 - La fonction d'interruption $S_2(b)$

Les nouvelles contributions à la fonction d'interruption  $S_2(b)$  sont les contributions électrostatiques dipole-quadrupole et quadrupole-quadrupole :

$$1,2S_2(b)_{\mu_1\theta_2}^{\mu_1\theta_2} ; 2,2S_2(b)_{\theta_1\theta_2}^{\theta_1\theta_2} .$$

Il n'y a pas de nouveau terme croisé puisque tous les autres termes sont en  $k_2 = 0$ .

### 33 - Etude des élargissements $(\Delta\nu)_{1/2}$

Afin de rendre compte le mieux possible des mécanismes d'élargissement des raies de  $\text{NH}_3$  perturbé par des molécules linéaires, nous avons choisi d'étudier les trois perturbateurs  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{CO}_2$ . En effet, ces molécules possèdent des moments quadripolaires et des moments d'inertie différents les uns des autres. On peut donc s'attendre à des effets également différents en ce qui concerne l'élargissement des raies.

Les conclusions du chapitre précédent nous serviront ici, en ce sens que nous ne ferons pas les calculs correspondant au spectre de rotation-inversion. Ils pourront être déduits simplement des résultats du spectre d'inversion, moyennant certaines précautions dont nous parlerons à la fin de ce chapitre.

#### 331 - Le spectre de rotation pure

Les calculs des demi-largeurs ont été effectués à  $300^\circ\text{K}$  en utilisant les relations du §. III.1.1 et les expressions de  $S_2(b)$  données en Appendice C2. Les constantes moléculaires utilisées sont répertoriées dans le tableau CI. Une sommation a été effectuée sur tous les états  $j_2$  de la molécule perturbatrice. Les valeurs maximum de  $j_2$  sont 5, 30 et 70 respectivement pour  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{CO}_2$ . Nous avons inclus le facteur  $f(S_{j_2})$ , ce facteur tenant compte du spin nucléaire dans la population  $\rho_{j_2}$  des états  $j_2$ . Ici encore, les calculs ont été effectués avec le facteur  $\frac{3^2}{2} \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \cdot \alpha_1 \alpha_2$  dans l'énergie de dispersion.

Les résultats des calculs des demi-largeurs pour  $j_i = 0$  à 4 sont reportés dans le tableau C.IV. Les valeurs expérimentales correspondant à la première raie  $j_i = 0 \rightarrow 1$  pour les couples  $\text{NH}_3\text{-H}_2$  et  $\text{NH}_3\text{-N}_2$  sont donnés à titre de comparaison.

TABLEAU C.IV.

Spectre de Rotation Pure

$(\Delta\nu)_{1/2}$  (en  $\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ) pour les raies  
de rotation  $j_i \rightarrow j_i+1$  de  $\text{NH}_3$  perturbé par  
des molécules linéaires

| $j_i$<br>Etat<br>initial  | 0     |       | 1     | 2     | 3     | 4     |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                           | (1)   | (2)   | (1)   | (1)   | (1)   | (1)   |
| $\text{NH}_3\text{-H}_2$  | 0.105 | 0.070 | 0.104 | 0.100 | 0.093 | 0.086 |
| $\text{NH}_3\text{-N}_2$  | 0.112 | 0.100 | 0.103 | 0.100 | 0.097 | 0.089 |
| $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ | 0.222 | -     | 0.202 | 0.161 | 0.113 | 0.072 |

(1) Valeurs théoriques (ce travail)

(2) Valeurs expérimentales (BACHET (1973)).

Comme on pouvait s'y attendre, en raison du fort moment dipolaire de  $\text{NH}_3$  et des moments quadrupolaires élevés de  $\text{N}_2$  et surtout de  $\text{CO}_2$ , l'interaction électrostatique dipole-quadrupole (en  $R^{-4}$ ) est entièrement responsable de l'élargissement des raies dans les couples  $\text{NH}_3\text{-N}_2$  et  $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ . Il en résulte une décroissance de la largeur de raie dès que l'on sort de la région de résonance  $\mu_{1\theta_2}$ . On rappelle en effet la relation (GIPAUD (1971)) :

$$j_i \approx \frac{B_2}{B_1} \frac{k_2}{k_1} j_{2 \text{ max}} \quad (\text{III.1.18})$$

$j_i \approx 3$  pour  $\text{NH}_3\text{-N}_2$  et  $j_i \approx 1$  pour  $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ . La chute est très brutale dans les couples  $\text{NH}_3\text{-CO}_2$  puisque la région de résonance des multipoles est concentrée sur les deux premières raies.

L'interaction quadrupole-quadrupole est totalement masquée par l'interaction dipole-quadrupole parce qu'elle est à plus courte portée ( $R^{-5}$ ) et que le moment quadrupolaire de  $\text{NH}_3$  est faible.

Le cas du perturbateur  $\text{H}_2$  est très différent. En effet, le quadrupole de  $\text{H}_2$  est très faible ( $0.662 \text{ D } \overset{\circ}{\text{A}}$ ) et le maximum d'efficacité de l'interaction  $V_{\mu_{1\theta_2}}$  se situe maintenant autour de  $j_i = 12$ . On se retrouve alors dans un cas de figure analogue à celui des gaz rares, où les interactions de dispersion en  $R^{-7}$  (en  $\cos \theta$  et en  $\sin^3 \theta \cos 3 \phi$ ) deviennent très vite concurrentielles. La conséquence de l'existence des transitions  $\Delta k = \pm 3$  sur les largeurs de raies est une décroissance très lente de  $(\Delta \nu)_{1/2}$  aux grandes valeurs de  $j$ . (La contribution du potentiel  $V_{\alpha_2 A_1} \rightarrow S_2(b_0) j_{2 \text{ max}}$  croît progressivement de 14% pour  $j_i = 0$  à 30% pour  $j_i = 4$ ). On signalera toutefois que les collisions  $\text{NH}_3\text{-H}_2$  sont des collisions à courte distance ( $b_0$  est l'inférieur ou de l'ordre de  $\sigma$ ). En conséquence, il faudrait là encore porter une attention particulière à la description de la trajectoire surtout aux valeurs élevées de  $j_i$ .

### 332 - Le spectre d'inversion

En raison de l'augmentation importante du temps de calcul nécessité par la moyenne sur les états  $j_2$  de la molécule perturbatrice, nous avons limité les calculs au strict nécessaire. Les résultats correspondants sont reportés dans le tableau C.V, en colonne 1. Les données expérimentales correspondantes peuvent être consultées dans les colonnes 2 à 4 de ce même tableau. Les résultats théoriques apparaissent en général supérieurs aux résultats expérimentaux, et ce fait est encore plus net dans le cas de  $\text{CO}_2$ . Nous n'avons pas, à ce jour, l'explication valable de ce phénomène mais il semblerait qu'il apparaisse lorsque la molécule active possède un fort moment dipolaire. Ce fait a été déjà remarqué dans le cas de HF ( $\mu = 1.7 \text{ D}$ ) et une tentative d'explication est actuellement en cours (BOULET (1977)), qui serait liée à la durée finie des chocs. (Lors de chocs très forts, l'hypothèse d'Anderson relative à la durée infiniment courte de la collision serait en défaut).

Un autre fait remarquable est la valeur constante de  $(\Delta\nu)_{1/2}$  pour les raies  $j = k$ . Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux de LEGAN (1965) VARANASI (1972) et MARGOLIS (1976). Ici encore, pour les couples  $\text{NH}_3\text{-N}_2$  et  $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ , seul est efficace le potentiel dipole-quadrupole. Les mécanismes collisionnels correspondant aux raies  $j = k$  sont : pour la molécule active  $\Delta j_1 = \Delta k_1 = 0, \pm \rightarrow \mp$  ; et pour la molécule perturbatrice  $\Delta j_2 = 0$ . L'élément de matrice correspondant à ce choc élastique est pratiquement constant pour tout  $j$  ( $C_{j_2}^{(2)} \approx 0.25$ ) ce qui explique la valeur constante de la largeur de raie pour toutes les raies d'inversion  $j = k$ .

En ce qui concerne les raies d'inversion  $j \neq k$ , on observe une décroissance rapide de la largeur de raie lorsque  $(j - k)$  augmente. Cette chute trop rapide n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux. On aurait pu s'attendre à un meilleur résultat, si le potentiel de dispersion  $V_{\alpha_2 A_1}$  avait

TABLEAU C.V.

Spectre d'Inversion

$(\Delta\nu)_{1/2}$  (en  $\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$ ) pour les raies d'inversion

$j_i, k_i, \epsilon_i \rightarrow j_i, k_i, -\epsilon_i$  de  $\text{NH}_3$  perturbé par des molécules linéaires

| Etat initial |       | $\text{NH}_3\text{-H}_2$ |       |       | $\text{NH}_3\text{-N}_2$ |       |       | $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ |       |       |
|--------------|-------|--------------------------|-------|-------|--------------------------|-------|-------|---------------------------|-------|-------|
| $j_i$        | $k_i$ | (1)                      | (3)   | (4)   | (1)                      | (2)   | (3)   | (1)                       | (2)   | (3)   |
| 1            | 1     | 0.105                    |       | .0893 | 0.110                    | 0.124 |       | 0.231                     | 0.170 |       |
| 2            | 2     | 0.102                    |       | .1040 | 0.114                    | 0.099 |       | 0.225                     | 0.160 | 0.167 |
| 3            | 3     | 0.100                    | 0.077 | .0978 | 0.115                    | 0.100 | 0.094 | 0.225                     | 0.170 | 0.160 |
| 3            | 2     | 0.099                    |       | .0936 | 0.108                    | 0.096 |       | 0.192                     | 0.134 |       |
| 4            | 4     | 0.098                    | 0.078 | 0.890 | 0.114                    | 0.099 | 0.098 | 0.228                     | 0.162 | 0.162 |
| 4            | 3     | 0.095                    |       | .0956 | 0.108                    | 0.104 |       | 0.195                     | 0.152 |       |
| 5            | 5     | 0.096                    |       | .0914 | 0.114                    | 0.086 |       | 0.231                     | 0.170 |       |
| 5            | 4     | 0.092                    |       | .0902 | 0.107                    | 0.104 |       | 0.202                     | 0.147 |       |
| 6            | 6     | 0.096                    | 0.077 | .0832 | 0.114                    | 0.086 | 0.086 | 0.233                     | 0.165 | 0.165 |
| 6            | 5     | 0.090                    |       | .0861 | 0.106                    |       |       | 0.208                     |       |       |
| 6            | 4     | 0.086                    |       | .0795 | 0.098                    |       |       | 0.182                     |       | 0.150 |
| 6            | 2     | 0.079                    |       | .0695 | 0.082                    |       |       | 0.122                     |       | 0.106 |
| 7            | 7     | 0.0955                   |       | .0838 | 0.114                    |       |       | 0.234                     |       |       |
| 7            | 6     | 0.090                    |       | .0831 | 0.106                    | 0.084 |       | 0.213                     | 0.144 |       |
| 8            | 8     | 0.0955                   |       | .0892 | 0.114                    |       |       | 0.235                     |       |       |
| 8            | 7     | 0.090                    |       | .0877 | 0.106                    | 0.079 |       | 0.217                     | 0.137 |       |
| 9            | 9     | 0.096                    |       | .0688 | 0.115                    |       |       | 0.236                     |       |       |

(1) Résultats théoriques de ce travail ; (2) Résultats expérimentaux de MURPHY (1969) ;  
 (3) Résultats expérimentaux de LEGAN (1965) ; (4) Résultats expérimentaux de MARGOLIS (1976)

pris le relais aux faibles valeurs de  $k$ , mais pour  $N_2$  et pour  $CO_2$ , les interactions électrostatiques sont toujours très fortes. Le rôle des transitions  $\Delta k = \pm 3$  n'a pu être mis en évidence que pour les couples  $NH_3-H_2$ , pour lesquels effectivement le potentiel  $u_{\alpha_2 A_1'}$  joue d'autant plus que  $(j-k)$  augmente et corrobore ainsi les observations d'OKA (1972).

En ce qui concerne les largeurs des raies de rotation-inversion, l'expression (III.1.14) qui relie leur valeur à celles des raies d'inversion est encore valable dans les trois cas étudiés ici. En effet, dans le cas de l'interaction dipole-quadrupole il n'apparaît pas non plus de contribution  $S_2(b)_{middle}$  à la section différentielle de collision. En conséquence, ce qui a été dit pour les gaz rares s'applique également dans le cas des perturbateurs  $H_2$ ,  $N_2$  et  $CO_2$ . Ce ne serait évidemment plus vrai si d'autres potentiels tels que, par exemple  $V_{\theta_1 \theta_2}$ , contribuaient de manière appréciable à l'élargissement des raies.

Les résultats expérimentaux qui figurent en colonne (4) du tableau C.V. sont ceux de MARGOLIS (1975, 1976). Ces résultats ont été publiés ultérieurement à ce travail et corroborent parfaitement nos calculs. Il apparaît donc que la divergence entre les mesures antérieures et nos résultats théoriques serait d'ordre expérimental et principalement il semblerait que l'hypothèse émise du rétrécissement dû à la durée finie des chocs n'aurait pas lieu d'être ici.

### 33 - Conclusion

Il s'ensuit de cette étude que dans le cas de molécules fortement polaires (comme  $NH_3$ ) perturbées par des molécules fortement quadrupolaires (comme  $N_2$  ou  $CO_2$ ), les potentiels électrostatiques suffisent à décrire l'élargissement des raies spectrales. Les chocs sont en effet très forts et seuls les potentiels à long rayon d'action peuvent entrer en jeu.

Différent est le cas où la molécule d'ammoniac est perturbée par  $H_2$  qui possède un très faible moment quadrupolaire. Les chocs se font alors à plus courte distance et d'autres potentiels peuvent intervenir. Dans le cas pré-

sent, le potentiel de dispersion en  $R^{-7}$  qui, comme on l'a vu, domine largement les autres contributions d'induction et de dispersion, commence à jouer un rôle dès que  $b_0$  atteint la valeur de  $2.85 \text{ \AA}$ , pour devenir ensuite l'interaction prépondérante. Ceci est en parfait accord avec les résultats expérimentaux d'OKA (1972) qui a pu observer l'existence de transitions  $\Delta k = \pm 3$  dans le cas de  $\text{NH}_3$  perturbé par  $\text{H}_2$ . On note d'ailleurs dans ce cas une excellente concordance entre les valeurs calculées ici et les valeurs mesurées par MARGOLIS (1976).

Avant de clore ce chapitre, nous rappellerons certains points qui n'ont pas été traités dans ce travail mais sur lesquels nous comptons revenir ultérieurement.

Nous avons négligé les effets de recouvrement des raies de rotation-inversion de  $\text{NH}_3$ . Une étude de la transition optique  $j_i = 1 \rightarrow 2$  (qui ne comporte que trois composantes) est actuellement en cours et entre dans le cadre d'une coopération avec le Laboratoire des Interactions Moléculaires de Marseille. Cependant, ne possédant pas à l'heure actuelle de résultats expérimentaux correspondant à cette étude, nous n'avons pas jugé opportun d'en faire état dans ce travail. Les effets de recouvrements entre les raies voisines seront étudiés au §. III.3. pour les couples HD-HD, ces molécules ayant une structure électronique plus simple que  $\text{NH}_3$ .

Compte tenu de leur intérêt astrophysique particulier, nous nous proposons également d'étudier de manière plus élaborée les collisions  $\text{NH}_3\text{-He}$  et  $\text{NH}_3\text{-H}_2$  en reprenant le modèle de trajectoire parabolique présenté au §. I.4. En effet, dans ces deux cas (principalement He) les collisions ont lieu à très courte distance et la description de la trajectoire rectiligne à vitesse constante n'est plus réaliste. Il semble toutefois au vu des résultats expérimentaux que, pour ce qui concerne les couples  $\text{NH}_3\text{-H}_2$ , la modification introduite par ce raffinement sera mineure. Pour décrire les collisions  $\text{NH}_3\text{-He}$ , il faudrait tenir compte également d'éventuels transferts d'énergie entre les degrés de liberté de rotation et de translation relative des deux molécules.

III-2. LE POTENTIEL ATOME-ATOME DANS LE  
CALCUL DES LARGEURS DES RAIES DE  
L'OXYDE DE CARBONE.



La théorie moléculaire de l'élargissement des raies en phase gazeuse a été appliquée antérieurement au calcul des largeurs de raies de CO perturbé par des molécules linéaires (VARANASI (1971), (1974) ; TEJWANI (1972) ; BOUANICH (1972), (1973), (1974)). Dans les travaux précités, le potentiel intermoléculaire est décrit par la somme des interactions électrostatiques et des interactions de dispersion. Les résultats expérimentaux correspondants sont relatifs aux bandes de vibration-rotation infrarouges. Cependant, la très mauvaise concordance entre les résultats théoriques et les données expérimentales aux grandes valeurs de  $|m|$  poussa les auteurs à introduire des termes d'ordre de plus en plus élevé dans le développement multipolaire. Ainsi ils inclurent les interactions hexadécapole-hexadécapole afin d'obtenir un meilleur accord avec les largeurs mesurées. Plusieurs valeurs du moment quadrupolaire étaient essayées et les valeurs numériques des moments octupolaire et hexadécapolaire étaient ensuite déduites des largeurs de raies mesurées (en effet, on ne peut pas atteindre directement, par l'expérience, la connaissance numérique de ces moments d'ordre élevé). Il est évident, (VARANASI (1974) a été formel sur ce point), que de telles méthodes ne présentent pas le moindre intérêt physique. Une théorie ne peut être appliquée et interprétée que si les paramètres physiques qui y sont introduits ne sont pas discutables. Il est donc nécessaire qu'ils aient été déterminés d'une manière indépendante. Notons d'ailleurs que lorsque les calculs étaient effectués avec les valeurs des moments multipolaires recommandées par STOGRYN et STOGRYN (1970), les résultats théoriques et expérimentaux présentaient une grande dissemblance (BOUANICH (1973), VARANASI (1974)). Etant donné que l'accord était tout de même satisfaisant pour les premières raies, il semblait que la théorie d'Anderson ne fût pas en cause, mais plutôt la description des forces d'interaction entre les molécules. Une description plus adaptée du potentiel d'interaction devait donc être recherchée.

Dans ce travail, nous avons étendu au cas des gaz la description de l'énergie de dispersion et des forces répulsives à courte distance par l'introduction du modèle de potentiel "atome-atome" dont la formulation analytique a été exposée dans le deuxième chapitre. En effet, même en phase gazeuse, les distances interatomiques au cours des chocs sont petites. Il semble donc judicieux de prendre en compte les forces de dispersion attractives et répulsives en plus des effets électrostatiques prépondérants surtout à grande distance.

De plus, comme nous l'avons souligné plus haut, il est nécessaire que les paramètres moléculaires intervenant dans l'expression du potentiel soient déterminés de manière *indépendante*. C'est précisément le cas pour les mélanges gazeux CO-CO, CO-N<sub>2</sub>, CO-O<sub>2</sub> et CO-NO pour lesquels OOBATAKE (1972) déduisit récemment ces paramètres à partir des seconds coefficients du viriel. En outre, des mesures précises de largeurs de raies ont été effectuées pour ces couples moléculaires dans un vaste domaine de variation de  $|m|$ . C'est donc pour ces deux raisons que ce travail a été rendu possible (BONAMY<sup>1</sup>(1976))

### III-2.1. FORMULATION THEORIQUE

L'énergie potentielle d'interaction entre les molécules linéaires 1 et 2 peut être mise sous la forme :

$$V = V_{elec} + \phi(r_{12}) \quad (III.2.1)$$

où  $V_{elec}$  désigne les interactions électrostatiques et  $\phi(r_{12})$  est le potentiel "atome-atome" (cf. éq. II.1.1). En l'absence d'une détermination crédible des moments moléculaires d'ordre plus élevé (octupole  $\Omega$ , hexadécapole  $\phi$ ), nous n'avons considéré dans l'expression de  $V_{elec}$  que les interactions dipolaires et quadrupolaires, les valeurs numériques des moments dipolaire et quadrupolaire étant les valeurs recommandées par STOGRYN (1970). En utilisant toujours les notations de ROBERT<sup>2</sup>(1969), le potentiel électrostatique s'écrit :

$$V_{elec} = V_{\mu_1\mu_2} + V_{\mu_1\Theta_2} + V_{\Theta_1\Theta_2} + V_{\mu_2\Theta_1} \quad (III.2.2)$$

Rappelons que le potentiel atome-atome  $\phi(r_{12})$  s'exprime par :

$$\phi(r_{12}) = \sum_{i,j} \sum_{q=0}^3 \sum_{\substack{\ell_1=0 \\ \ell_2=0}}^3 \sum_{m_1=-\ell_1}^{+\ell_1} \sum_{m_2=-\ell_2}^{+\ell_2} \times \quad (III.2.3)$$

$$\left\{ \frac{D_{\ell_1\ell_2}^{m_1m_2}}{r_{12}^{12+q}} - \frac{E_{\ell_1\ell_2}^{m_1m_2}}{r_{12}^{6+q}} \right\} Y_{\ell_1}^{m_1}(\alpha_1, \beta_1) Y_{\ell_2}^{m_2}(\alpha_2, \beta_2)$$

En ce qui concerne le calcul des largeurs de raies, nous avons appliqué le formalisme habituel d'ANDERSON (1949) et TSAO-CURNUTTE (1962). Nous avons développé le potentiel intermoléculaire dans les axes de choc et les différentes

contributions à la fonction d'interruption  $S_2(b)$  ont été obtenues en tenant compte des termes croisés entre les potentiels contenant les mêmes ordres d'harmoniques sphériques. On ne rappellera pas ici l'expression formelle de  $S_2(b)$  qui est identique, pour le cas présentement étudié (molécules linéaires) à celle de Tsao-Curnutte (éqs. 108 et 112).

Le potentiel atome-atome,  $\phi(r_{12})$  peut se décomposer en termes d'ordre croissant de 1 à 3 par rapport au développement en  $(r_{12})^{-1}$ . Les éléments de matrice  $P_{mn}$  de l'interaction (cf. TSAO-CURNUTTE (1962) éq. (122)) s'écrivent alors :

#### Termes d'ordre 1

$$\begin{aligned} P_{mn}^{(1)} = & \left( \sum_{i,j} {}^1D_{10}^{00} d_{ij} \right) (G_1 F_1 + G_2 F_2)_{mn} \\ & - \left( \sum_{i,j} {}^1E_{10}^{00} e_{ij} \right) (G'_1 F_1 + G'_2 F_2)_{mn} \end{aligned} \quad (\text{III.2.4})$$

#### Termes d'ordre 2

$$\begin{aligned} P_{mn}^{(2)} = & \left( \sum_{i,j} {}^2D_{00}^{00} d_{ij} \right) (G_3 F_3 + G_4 F_4 + G_5 F_5)_{mn} \\ & - \left( \sum_{i,j} {}^2E_{00}^{00} e_{ij} \right) (G'_3 F_3 + G'_4 F_4 + G'_5 F_5)_{mn} \\ & + \left( \sum_{i,j} {}^2D_{11}^{00} d_{ij} \right) (G_3 F'_3 + G_4 F'_4 + G_5 F'_5)_{mn} \\ & - \left( \sum_{i,j} {}^2E_{11}^{00} e_{ij} \right) (G'_3 F'_3 + G'_4 F'_4 + G'_5 F'_5)_{mn} \end{aligned} \quad (\text{III.2.5})$$

#### Termes d'ordre 3

$$P_{mn}^{(3)} = \left( \sum_{i,j} {}^3D_{30}^{00} d_{ij} \right) (G_6 F_6 + G_7 F_7 + G_8 F_8 + G_9 F_9)_{mn}$$

$$\begin{aligned}
 & - \left( \sum_{i,j} 3_{E30}^{00} e_{ij} \right) (G_6' F_6 + G_7' F_7 + G_8' F_8 + G_9' F_9)_{mn} \\
 & + \left( \sum_{i,j} 3_{D10}^{00} d_{ij} \right) (G_8 F_8' + G_9 F_9')_{mn} \\
 & - \left( \sum_{i,j} 3_{E10}^{00} e_{ij} \right) (G_8' F_8' + G_9' F_9')_{mn} \\
 & + \left( \sum_{i,j} 3_{D21}^{00} d_{ij} \right) (G_6 F_6'' + G_7 F_7'' + G_8 F_8'' + G_9 F_9'')_{mn} \quad (\text{III.2.6}) \\
 & - \left( \sum_{i,j} 3_{E21}^{00} e_{ij} \right) (G_6' F_6'' + G_7' F_7'' + G_8' F_8'' + G_9' F_9'')_{mn} \\
 & + \left( \sum_{i,j} 3_{D12}^{00} d_{ij} \right) (G_6 F_6''' + G_7 F_7''' + G_8 F_8''' + G_9 F_9''')_{mn} \\
 & - \left( \sum_{i,j} 3_{E12}^{00} e_{ij} \right) (G_6' F_6''' + G_7' F_7''' + G_8' F_8''' + G_9' F_9''')_{mn}
 \end{aligned}$$

Les diverses intégrales  $G$  (qui sont toutes du type  $I_{n,p,q} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \frac{\sin^p \psi \cos^q \psi}{r^n}$ ) ainsi que les fonctions  $F$  sont données dans l'Appendice C 4 .

Les expressions des trente cinq contributions à la fonction d'interruption  $S_2(b)$  sont également répertoriées dans l'Appendice C4 .

En dehors de l'évaluation de la moyenne sur les états de rotation du perturbateur, pour laquelle il faut tenir compte de la dégénérescence due au spin nucléaire dans le cas de perturbateurs homonucléaires, le calcul des largeurs de raies ne pose aucune difficulté de principe. L'incidence sur la largeur de raie de la prise en compte du nombre quantique de vibration étant infime, nous l'avons négligée dans ce chapitre (cf. GIRAUD (1973)).

Une remise en cause de la trajectoire rectiligne n'a pas lieu d'être ici, car le paramètre optique de collision  $b_0$  est toujours plus grand que le diamètre cinétique  $\sigma$ .

La demi-largeur à mi-hauteur s'exprime par :

$$(\Delta\nu)_{1/2} = \frac{n}{2\pi C} \sum_{j_2} \rho_{j_2} \sigma_{j_2} \quad (\text{III.2.7})$$

$$\text{avec : } \rho_{j_2} = \frac{(2j_2+1) f(S_{j_2}) e^{-B_2 j_2(j_2+1)/kT}}{\sum_{j_2'} (2j_2'+1) f(S_{j_2'}) e^{-B_2 j_2'(j_2'+1)/kT}} \quad (\text{III.2.8})$$

$f(S_{j_2})$  étant une fonction du spin nucléaire

*Remarque : cas de la molécule NO*

Le cas de la molécule NO est un peu particulier. En effet l'état fondamental de cette molécule qui possède un électron célibataire est un état  $2\pi$  caractérisé par une projection  $\Lambda = 1$  du moment orbital électronique sur l'axe internucléaire et un moment angulaire de spin électronique  $S = 1/2$ . L'état  $2\pi$  se subdivise en deux niveaux  $2\pi_{1/2}$  et  $2\pi_{3/2}$ . L'écart énergétique entre ces niveaux étant de  $123 \text{ cm}^{-1}$ , à la température ordinaire, une proportion importante de molécules se trouve dans l'état  $2\pi_{3/2}$ .

La section transverse partielle de collision  $\sigma_{j_2 k_2}$  devant être moyennée sur tous les états de la molécule perturbatrice 2, i.e. :

$$\sigma = \sum_{j_2, k_2} \rho_{j_2, k_2} \sigma_{j_2, k_2} \quad (\text{III.2.9})$$

$k_2$  pouvant prendre les valeurs  $1/2$  et  $3/2$ , on a maintenant :

$$\sigma = \rho_{1/2,1/2} \sigma_{1/2,1/2} + \sum_{j_2=3/2} \{ \rho_{j_2,1/2} \sigma_{j_2,1/2} + \rho_{j_2,3/2} \sigma_{j_2,3/2} \} \quad (\text{III.2.10})$$

avec

$$\rho_{j_2,1/2} = \frac{(2j_2+1) \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} \left( B_0 \left[ j_2(j_2+1) - \frac{1}{4} \right] - \frac{A}{2} \right) \right\}}{N} \quad (\text{III.2.11})$$

et

$$\rho_{j_2,3/2} = \frac{(2j_2'+1) \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} \left( B_0 \left[ j_2' (j_2' + 1) - \frac{9}{4} \right] + \frac{A}{2} \right) \right\}}{N} \quad (\text{III.2.12})$$

où N est le facteur de normalisation,  $B_0$  est la constante de rotation de  $N_0$  et  $A = 123 \text{ cm}^{-1}$ .

Les coefficients de CLEBSCH-GORDAN intervenant dans les expressions de  $\sigma_{j_2,k_2}$  sont alors de la forme :

$$C_{j_2'}^{(n)} = |(j_2 \ n \ k_2 \ 0 | j_2' \ k_2)|^2 \quad (\text{III.2.13})$$

$j_2$  et  $j_2'$  prenant des valeurs demi-entières.

TABLEAU C. VI

Paramètres thermochimiques

| Molécule       | f (S <sub>j<sub>2</sub></sub> ) |                       | Niveau le plus peuplé à 300°K |
|----------------|---------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
|                | j <sub>2</sub> pair             | j <sub>2</sub> impair |                               |
| N <sub>2</sub> | 2                               | 1                     | 8                             |
| O <sub>2</sub> | 1                               | 0                     | 8                             |
| CO             | 1                               | 1                     | 7                             |

### III-2.2. R E S U L T A T S E T D I S C U S S I O N

Les largeurs des raies de rotation de CO autoperturbé puis perturbé par  $N_2$ ,  $O_2$  et NO ont été calculées à l'aide des relations du § III-2.1. et des expressions contenues dans l'Appendice C 4. Les paramètres moléculaires relatifs aux couples étudiés sont rassemblés dans les tableaux C.VI, C.VII et C.VIII. Les paramètres d'énergie figurant dans le tableau C.VII sont les valeurs "moyennes" données par OOBATAKE (1972), et que nous avons utilisées.

L'ensemble des résultats du calcul a été reporté sur les Figures C 10 à C13. On notera que pour certaines valeurs de  $|m|$ , les calculs ont été effectués successivement avec la valeur moyenne et les valeurs extrêmes des paramètres d'énergie déterminées par OOBATAKE. Les courbes en pointillés ont été obtenues en ne considérant dans l'énergie potentielle que les interactions électrostatiques. Les résultats expérimentaux correspondants ont été également reportés sur ces figures (BOUANICH(1973)), CRANE-ROBINSON (1963)).

Il ressort de l'examen de ces courbes que l'introduction du nouveau potentiel atome-atome permet d'obtenir une meilleure concordance avec les résultats expérimentaux, particulièrement pour les grandes valeurs de  $|m|$  ( $|m| \gtrsim 12$ ) (cf. Figs C10, C11 et C13). Dans le cas CO- $N_2$ , l'accord entre les largeurs calculées et mesurées est très bon, eu égard aux incertitudes expérimentales ( $\sim 5\%$ ). L'épaulement apparaissant sur la Fig C10 autour de  $|m| = 9$  correspond à la région d'efficacité maximum de l'interaction quadrupole-quadrupole. En effet, si  $j_1$  est le niveau rotationnel initial de la transition optique et  $j_{2 \text{ max}}$  le niveau le plus peuplé du perturbateur, la zone de résonance pour une interaction donnée est déterminée par la relation (GIRAUD (1971)) :

$$j_1 \approx (B_2/B_1) (\lambda_2/\lambda_1) j_{2 \text{ max}} \quad (\text{III.2.14})$$

L'effet de ce mécanisme de résonance qui est maximum pour  $|m| \approx 9$  ( $\lambda_2 = \lambda_1 = 2$

TABLEAU C. VII

Paramètres d'énergie <sup>†</sup>

| Liaison | $r_{\omega ij}$<br>(Å) | $e_{ij}$<br>(K cal. Å <sup>6</sup> .mole <sup>-1</sup> ) | $d_{ij}$<br>(K cal. Å <sup>12</sup> .mole <sup>-1</sup> ) |
|---------|------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| C-O     | 1.88                   | 485                                                      | 685234                                                    |
| C-C     | 2.1                    | 825                                                      | 2264226                                                   |
| O-O     | 1.66                   | 285                                                      | 190829                                                    |
| C-N     | 2.                     | 613                                                      | 1255424                                                   |
| O-N     | 1.78                   | 360                                                      | 366414                                                    |

<sup>†</sup> M. OOBATAKE et T. OOI, *Prog. Theor. Phys.* 48, 2132 (1972).

TABLEAU C.VIII

Constantes moléculaires

| Molécule X                             | CO     | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | NO     |
|----------------------------------------|--------|----------------|----------------|--------|
| $\mu$ (D) <sup>a</sup>                 | .112   | 0.             | 0.             | .158   |
| $b_0$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup> | 1.9225 | 1.99           | 1.4377         | 1.6961 |
| $\theta$ (D.Å) <sup>a</sup>            | -2.5   | -1.52          | -.39           | -1.8   |
| $r_{\alpha_1}$ (Å) <sup>c</sup>        | .6444  | .5488          | .6037          | .6132  |
| $r_{\alpha_2}$ (Å) <sup>c</sup>        | -.4838 | -.5488         | -.6037         | -.5368 |
| $\bar{\nu}$ pour le couple             |        |                |                |        |
| CO-X                                   | 067    | .067           | .065           | .066   |
| (10 <sup>6</sup> cm. s <sup>-1</sup> ) |        |                |                |        |
| à 300°K                                |        |                |                |        |

<sup>a</sup> STOGRYN and STOGRYN (1970).

<sup>b</sup> G. HERZBERG, *Molecular spectra and Molecular Structure*,  
D. Van Nostrand, Princeton, N.J. (1961).

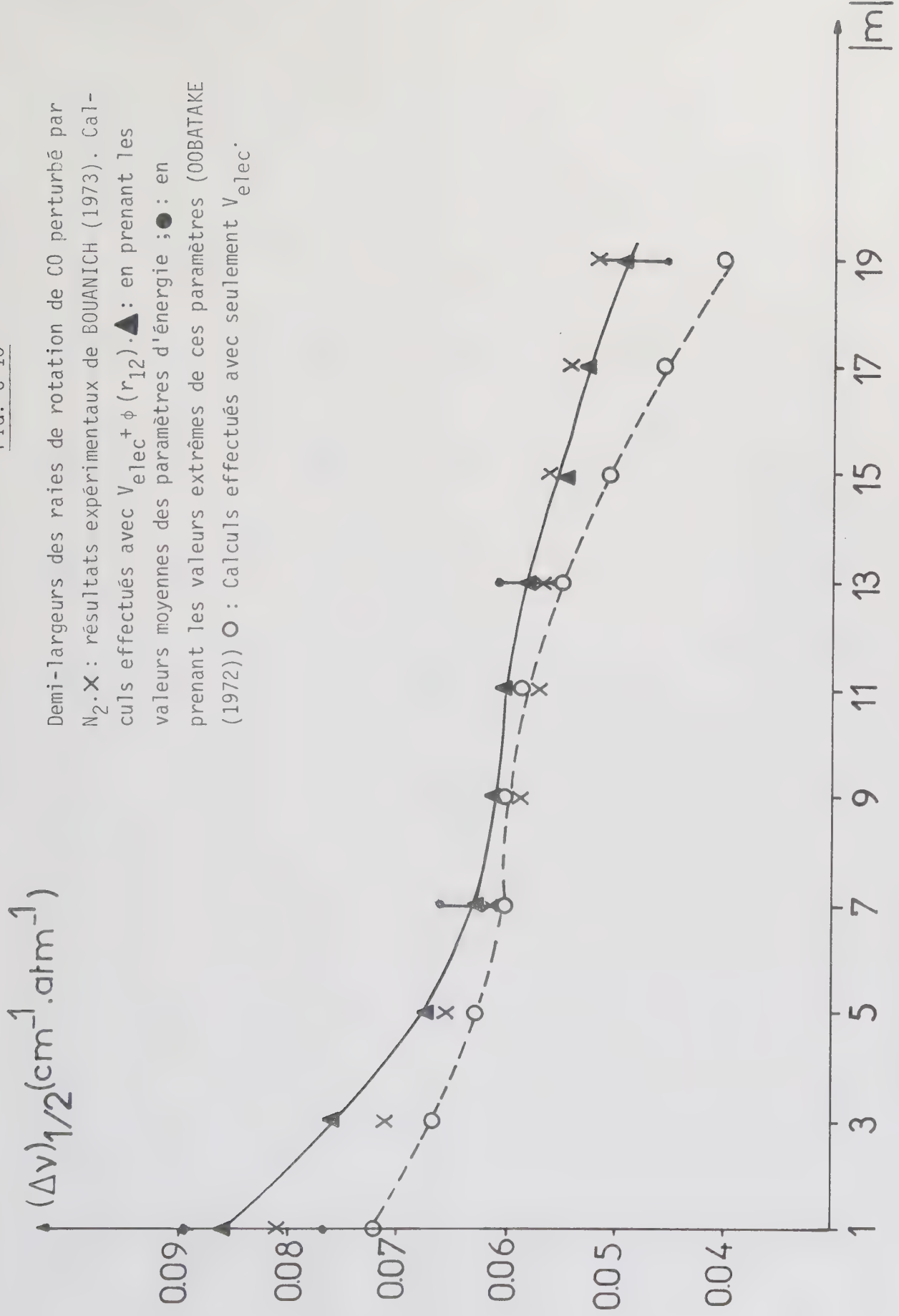
<sup>c</sup> OOBATAKE and OOI (1972).

pour le potentiel quadrupole-quadrupole, apparaît nettement sur la figure C10. Pour les petites valeurs de  $|m|$  ( $|m| < 9$ ), les effets de l'interaction attractive de dispersion (principalement en  $r_{12}^{-7}$ ) et du potentiel quadrupole-quadrupole sont concomitants. En particulier pour  $|m| = 1$ , ces deux potentiels contribuent de façon équivalente à la largeur de raie.

Pour les valeurs plus élevées de  $|m|$  ( $|m| \gtrsim 12$ ), l'élargissement est essentiellement dû à la partie répulsive du potentiel atome-atome avec  $\ell_2 = 2$ ,  $\ell_1 = 1$  (terme en  $r_{12}^{-15}$  de l'éq. (III.2.3)). La résonance est alors obtenue pour  $|m| \approx 17$ . Toutes les autres contributions sont apparues peu importantes en ce qui concerne leur incidence numérique. L'introduction de termes électrostatiques d'ordre plus élevé tels que  $V_{\Theta_1\Omega_2}$  et  $V_{\Theta_1\Phi_2}$  qui seraient résonnants dans les mêmes régions de  $|m|$  ( $|m| \approx 13$  et  $|m| \approx 17$  respectivement) aurait pour effet d'augmenter la largeur de raie. Toutefois, il n'existe pas à l'heure actuelle de détermination *a priori* des moments correspondants. En outre, la dépendance en  $|m|$  de la largeur de raie est assez bien décrite même pour les valeurs élevées de  $m$ . Il apparaît également de manière évidente sur la Fig. C10 que la prise en compte des seules interactions électrostatiques (l'interaction quadrupole-quadrupole étant prépondérante) ne permet pas d'obtenir des résultats satisfaisants. On notera cependant que, même dans ce cas, les valeurs calculées sont légèrement supérieures aux valeurs mesurées dans la région de résonance du quadrupole. Ceci semblerait signifier que la valeur du moment quadrupolaire de CO recommandée par STOGRYN et STOGRYN ( $\Theta = -2.5$  D.Å.) serait légèrement surestimée. La valeur  $\Theta = -2.23$  D.Å., proposée récemment par BILLINGSLEY (1974) donnerait un accord quasi parfait entre nos résultats théoriques et les résultats expérimentaux. Nous ne l'avons toutefois pas retenue car nous avons renoncé pour la crédibilité des calculs, à ajuster quelque paramètre que ce soit.

Si l'on s'intéresse à présent au cas de CO autoperturbé, l'examen de la Fig. C11 montre une similitude frappante avec le cas précédent. Tout ce qui vient d'être dit pour les collisions CO-N<sub>2</sub> est également à propos ici. La valeur, probablement surestimée, du moment quadrupolaire de CO a pour effet

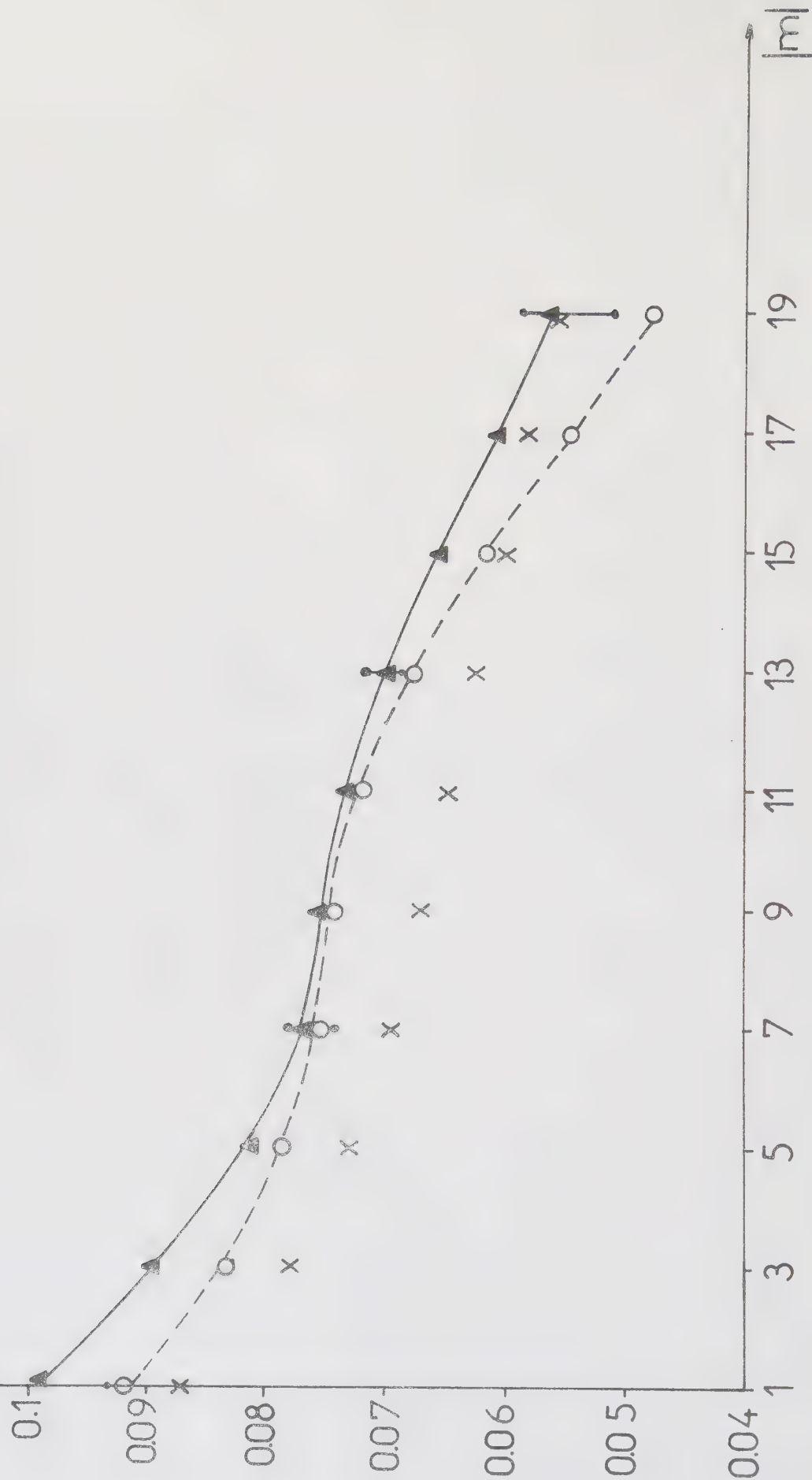
FIG. C 10



$(\Delta\nu)_{1/2}(\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1})$

FIG. C 11

Demi-largeurs des raies de rotation de CO autoperurbé  
(mêmes notations que sur la Fig. C 10).



d'augmenter encore la contribution électrostatique. Le désaccord entre les valeurs calculées et mesurées dans la région de résonance du quadrupole est alors évidemment accru dans ce cas (cf. Figs. C10 et C.11).

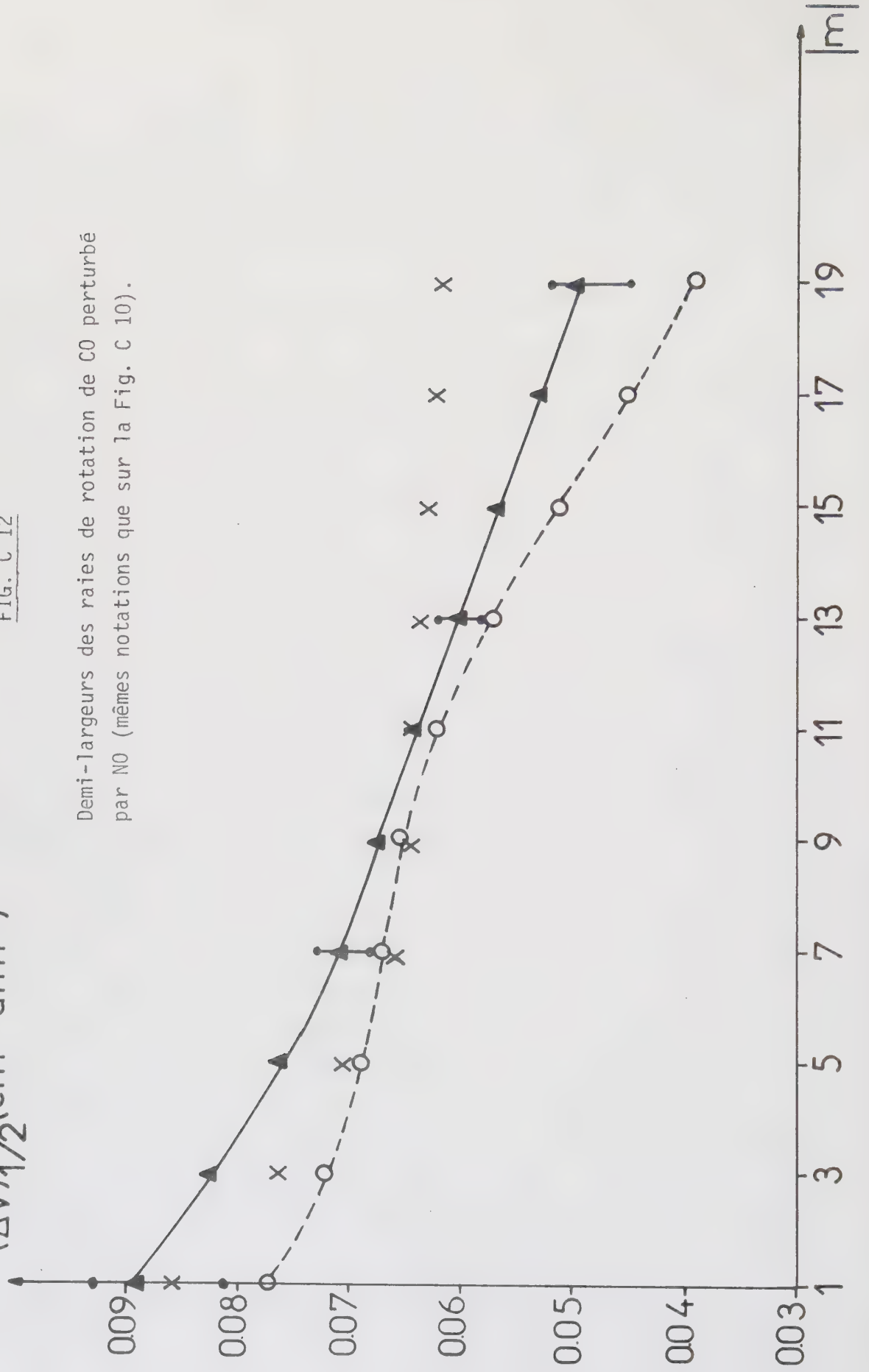
Par contre, l'accord est beaucoup moins bon (voir Fig. C12) pour les couples CO-NO aux grandes valeurs de  $|m|$  ( $|m| > 10$ ). Il est intéressant de remarquer que BOUANICH a obtenu le même type de courbe après avoir introduit des interactions octupolaires. Nous en concluons que les interactions électrostatiques et les interactions répulsives de dispersion jouent un rôle aussi important à  $|m|$  élevé. En l'absence de valeurs plausibles des moments octupolaire et hexadécapolaire, il ne semble pas possible de décrire convenablement la dépendance en  $|m|$  de la largeur de raie dans les collisions CO-NO.

En raison de la très faible contribution de l'interaction électrostatique même dans la région de résonance des quadrupoles ( $\theta_{02}^0 = .39 \text{ DA}$ ), le cas de CO perturbé par  $O_2$  est manifestement très différent des cas précédents (cf. Fig. C 13). L'examen de la courbe en traits pleins révèle au premier abord une dépendance en  $|m|$  quasi parfaite même pour les grandes valeurs de  $|m|$ . Une analyse détaillée des mécanismes d'élargissement montre le rôle essentiel joué par le potentiel atome-atome dans toute la gamme de  $|m|$  explorée. L'interaction quadrupolaire ne contribue que pour 25% à l'élargissement de la première raie et devient très rapidement négligeable pour les raies suivantes. Pour  $|m| = 1$ , le potentiel de dispersion attractif est prédominant (principalement le terme en  $r_{12}^{-7}$  pour lequel  $\ell_1 = 1$  et  $\ell_2 = 0$ ), bien que la contribution du potentiel répulsif en  $r_{12}^{-13}$  joue déjà un rôle non négligeable dans l'élargissement de la raie. Pour les valeurs intermédiaires de  $|m|$ , les parties attractives et répulsives du potentiel atome-atome interviennent ensemble, les termes répulsifs étant ensuite seuls responsables de l'élargissement pour les raies de  $|m|$  élevé ( $|m| \gtrsim 10$ ). On peut donc conclure dans le cas des collisions CO- $O_2$  que le rôle des forces répulsives est prédominant pour toutes les valeurs de  $|m|$ .

$(\Delta\nu)_{1/2}(\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1})$

FIG. C 12

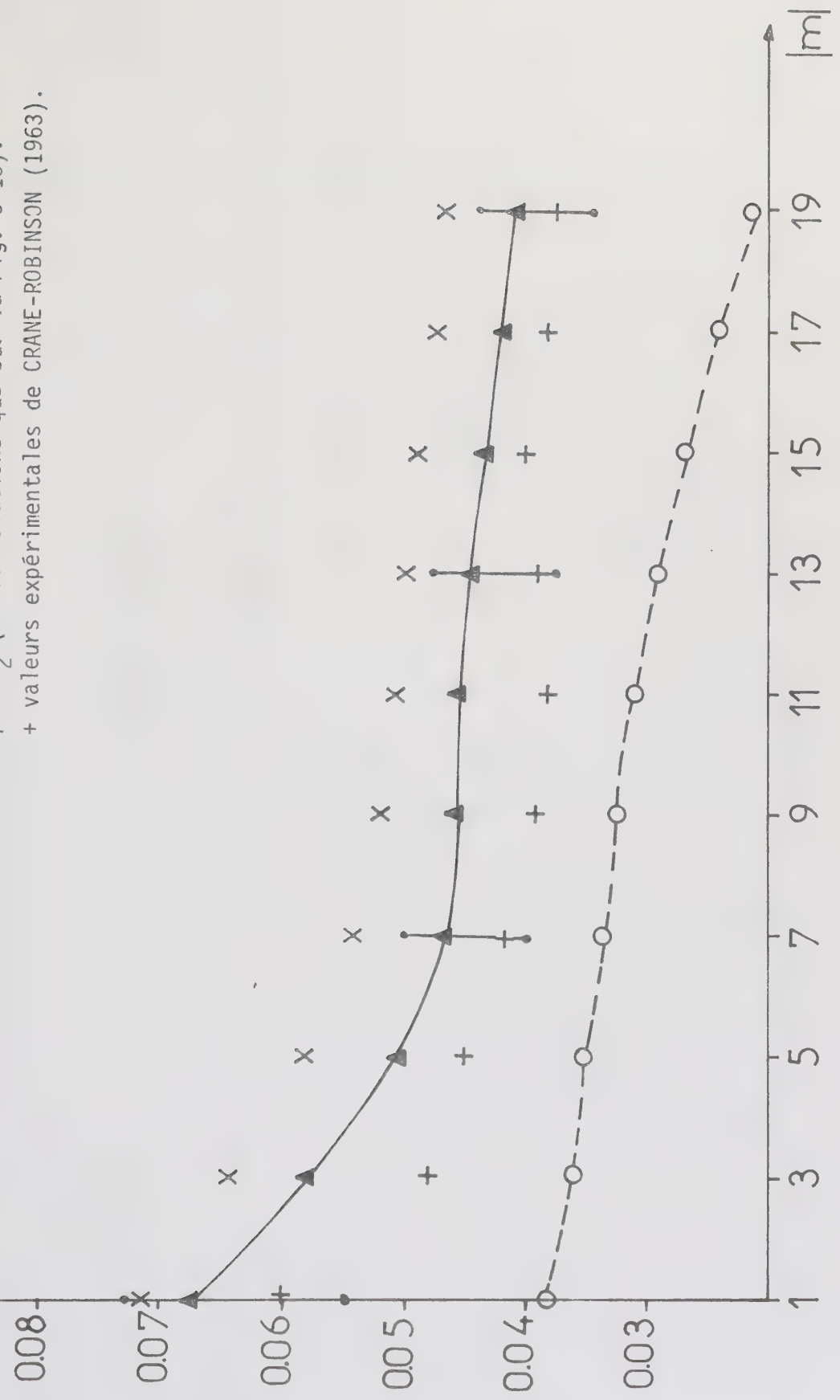
Demi-largeurs des raies de rotation de CO perturbé  
par N<sub>2</sub> (mêmes notations que sur la Fig. C 10).



$(\Delta\nu)_{1/2}(\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1})$

FIG. C 13

Demi-largeurs des raies de rotation de CO perturbé  
 par O<sub>2</sub>. (mêmes notations que sur la Fig. C 10).  
 + valeurs expérimentales de CRANE-ROBINSON (1963).



En conclusion de cette étude on peut dire que l'introduction du modèle atome-atome pour décrire le potentiel de dispersion paraît très adaptée. La concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux est particulièrement bonne dans le cas CO-O<sub>2</sub> pour lequel les interactions électrostatiques ont fort peu d'influence en raison du très faible moment quadrupolaire de O<sub>2</sub>. Dans les autres cas étudiés, la dépendance en  $|m|$  est mieux décrite que dans les travaux antérieurs où seules les interactions attractives étaient prises en compte. Il semble toutefois probable que les interactions multipolaires d'ordre plus élevé joueraient un rôle dans la région des  $|m|$  élevés. Rappelons qu'aucune valeur crédible des octupoles et hexadécapoles n'est actuellement déterminée, ce qui ne nous a pas permis de prendre en compte ce type d'interaction. Rappelons aussi que tous les paramètres moléculaires entrant dans ce calcul ont été déterminés expérimentalement avec une incertitude dont nous avons tenu compte.

Il faut cependant signaler que la convergence du développement du potentiel atome-atome est assez lente. L'effet d'une troncature à l'ordre 3 peut donc paraître important. Toutefois, lorsque ce potentiel joue un rôle majeur, il intervient essentiellement par sa partie répulsive (en  $r_{12}^{-13}$  pour les faibles valeurs de  $|m|$  ou en  $r_{12}^{-15}$  pour les valeurs élevées de  $|m|$ ). Les termes d'ordre supérieur qui ont été négligés dans ce travail feraient intervenir, soit des harmoniques sphériques d'ordre plus élevé dont l'influence se ferait sentir en dehors de la gamme spectrale étudiée, soit des harmoniques sphériques de même ordre que celles des termes retenus. Dans ce dernier cas, ils introduiraient une contribution supplémentaire à l'amplitude A du potentiel. Or, la largeur de raie étant proportionnelle à  $A^{1/n-1}$ , n étant la puissance de  $r_{12}$  considérée, sa valeur est très peu sensible à la grandeur de A pour  $n \gtrsim 13$ . Autrement dit, lorsqu'un mécanisme résonnant existe, il suffit à rendre compte presque en totalité de la largeur calculée. Ceci est une conséquence de la méthode de coupure

utilisée. Ce ne serait évidemment pas le cas pour des interactions à longue distance pour lesquelles  $n$  est petit car une grande imprécision sur la détermination de  $A$  entraînerait une modification sensible de la valeur de  $(\Delta v)_{1/2}$ .



III-3. LES EFFETS DE RECOUVREMENT ET DE RETRECISSEMENT  
DYNAMIQUE DANS LA BRANCHE Q RAMAN ISOTROPE DE  
L'HYDROGENE DEUTERE.



Le problème de l'élargissement des raies spectrales se chevauchant a été abordé maintes fois, dans l'approximation d'impact. Historiquement, les premiers travaux dans ce domaine sont ceux de BARANGER (1958) et ceux de KOLB et GRIEM (1958). Une théorie plus élaborée fut ensuite proposée par FANO (1963). Partant du formalisme ainsi développé, BEN REUVEN (1966) puis BURSHTAIN (1967) ont présenté des travaux comportant une discussion qualitative de ce problème sans toutefois entrer dans le détail de calculs correspondant à une situation physique précise. Quelques résultats intéressants relatifs à des cas particuliers ont cependant été obtenus plus tard. GERSTEN et FOLEY (1969) puis LIGHTMAN et BEN REUVEN (1972), se sont intéressés au problème de l'absorption résonnante et non résonnante dans le spectre microonde. On citera encore les travaux de ROZENKRAVZ (1975) puis ceux de CHERKASOV (1976) qui sont l'un et l'autre basés sur le traitement de BEN REUVEN (1966).

Dans tous les cas dont nous venons de parler, le profil spectral est connecté à un jeu de paramètres constituant une matrice de relaxation dont les éléments, calculés en théorie d'impact, décrivent les déplacements, les largeurs des raies et les effets de recouvrement entre les raies. Outre les limitations de la théorie d'impact pour décrire les effets de recouvrement (cf. §. I.3) la détermination du spectre résultant n'est pas très commode par cette méthode et jusqu'à ce jour, les applications numériques ont été limitées au cas de faibles recouvrements.

La méthode que nous avons développée au premier chapitre, issue du travail d'ALEKSEEV et SOBELMAN (1968) permet de traiter le problème d'une manière nouvelle et surtout d'atteindre tous les cas physiques de façon numérique à partir de la seule connaissance des interactions moléculaires et ceci, quel que soit l'importance des recouvrements entre les raies.

L'application que nous présentons maintenant est relative aux effets de rétrécissement dynamique dans la branche Q Raman isotrope du gaz pur HD (BONAMY (1977)).

Ce spectre est en effet tout à fait adapté pour étudier un cas de recouvrement quasi total qui intervient à des densités suffisamment faibles pour que les approximations introduites au cours du calcul gardent toute leur validité. De plus, MAY (1973) puis WITKOWICZ (1975) ont réalisé récemment une série de mesures précises correspondant à ce cas, à 300°K et à 85°K et dans une gamme de densités variant de 1 à 500 Amagat. En effet, à 85°K, seuls les deux premiers niveaux de rotation de la molécule HD sont peuplés, ce qui permet d'établir une comparaison précise entre les résultats de nos calculs et les données expérimentales. Ces mesures nous ont permis en outre, de considérer les effets de vitesse lorsque la température décroît.

Du fait que la molécule HD possède une structure électronique relativement simple, elle a été largement étudiée tant du point de vue théorique qu'expérimental et il existe donc des valeurs précises de ses différents paramètres moléculaires. Nous avons donc été en mesure d'introduire dans les calculs un potentiel intermoléculaire assez réaliste et d'inclure aussi les degrés de liberté de vibration.

La difficulté importante qui réside dans la description de la trajectoire a été surmontée à l'aide de la méthode que nous avons présentée au § I.4. En effet, les collisions HD-HD se produisent à très courte distance et, comme nous l'avons signalé dans les chapitres précédents, l'hypothèse d'une trajectoire rectiligne décrite à vitesse constante perd ici toute signification.

Enfin nous montrerons que dans le cas des collisions HD-HD, le développement de la valeur moyenne sur les degrés de liberté du bain de l'opérateur d'évolution au second ordre de l'énergie potentielle d'interaction est licite, et permet d'éviter tout processus de coupure pour la section différentielle de collision

### III-3.1. FORMULATION THEORIQUE

Dans le cas particulier de la branche Q isotrope du spectre de diffusion Raman, le couplage entre la matière et le rayonnement s'effectue par l'intermédiaire de  $\bar{\alpha}$ , partie isotrope du tenseur de polarisabilité. L'équation (I.3.10) se réduit alors à la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 \text{Re } R_{v_i j_i' v_i j_i'', v_f j_i' v_f j_i''}^{(2)}(b, v) = & - \frac{\hbar^{-2}}{16\pi^2} \sum_{\substack{v_2 j_2 \\ k_1 k_2 \\ \lambda_1 \lambda_2}} \rho_{v_2 j_2} \\
 & (-1)^{k_1 + j_i'' + j_i' + 1} \sqrt{\frac{2 j_i' + 1}{2 j_i'' + 1}} |C(j_i' k_1 j_i''; 000)|^2 \\
 & (v_i v_2 | A_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2} (b, v) | v_i v_2) (v_f v_2 | A_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2} (b, v) | v_f v_2) \\
 & \sum_{j_2'} |C(j_2 k_2 j_2'; 000)|^2 g_n \left( \frac{b}{v} \{ \omega_{j_i' j_i''} + \omega_{j_2 j_2'} \} \right) \quad (\text{III.3.1})
 \end{aligned}$$

où l'on a posé  $j_i' = j_f'$ ,  $j_i'' = j_f''$  et  $j = 0$ .

De plus, lorsque l'on néglige la dépendance vibrationnelle des paramètres moléculaires, toutes les parties imaginaires des termes du second ordre figurant dans l'équation (I.3.9) s'annulent (parce que la fonction  $I g_n(k)$  de l'éq. (I.3.12) est impaire). Toujours en l'absence d'effets vibrationnels, on remarque aussi que la contribution diagonale de l'éq. (III.3.1) s'annule exactement avec les termes élastiques contenus dans les expressions  $\text{Re } R_{v_i j_i', v_i j_i'}^{(2)}(b, v)$  et  $\text{Re } R_{v_f j_i', v_f j_i'}^{(2)}(b, v)$  de l'éq. (I.3.9). Ceci est un résultat bien connu, établi par FIUTAK et VAN KRANENDONK (1962), qui traduit le fait que la largeur des raies Q Raman isotrope isolées est due exclusivement aux transitions rotationnelles inélastiques.

Dans ce cas particulier, on rappellera enfin que l'hypothèse d'impact et l'hypothèse de modulation rapide, dont nous avons longuement parlé au premier chapitre conduisent à des expressions rigoureusement identiques même pour les termes non diagonaux puisque les fonctions de résonance sont alors les mêmes. (cf. éqs. (I.3.11) et (I.3.24)).

### 1 - La branche Q Raman isotrope de HD

L'apparition d'une branche Q dans le spectre Raman isotrope de la molécule HD est due au couplage entre la vibration et la rotation des états propres. L'énergie des niveaux de vibration-rotation est donnée par l'expression suivante :

$$T = \omega_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) + B_v j (j + 1) \quad (\text{III.3.2})$$

avec

$$B_v (\text{cm}^{-1}) = 45.639 - 1.9478 \left( v + \frac{1}{2} \right) + 0.0109 \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

(DURIE (1960))

Les transitions observées obéissent à la règle de sélection optique :  $\Delta v = +1$ ,  $\Delta j = 0$ . A la température et à la pression ordinaires de 300°K et 1 atm., on observe 4 raies Q(j) dont les fréquences de résonance sont, pour la bande de vibration fondamentale :

$$\begin{array}{ll} \omega_0 = 3632.14 \text{ cm}^{-1} & \omega_1 = 3628.2 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_2 = 3620.5 \text{ cm}^{-1} & \omega_3 = 3609.0 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

### 2 - Le potentiel intermoléculaire

Comme nous l'avons signalé au § II.2, le potentiel intermoléculaire binaire entre deux molécules HD comporte un terme de dispersion anisotrope (en  $R^{-7}$ ) dû à la non coïncidence entre le centre de masse et le centre des charges négatives au sein de la molécule. De plus, les collisions ayant toutes lieu à courte

distance, il nous a fallu tenir compte des forces répulsives. Pour celà, nous avons choisi le modèle d'HERMAN (1966) (en  $R^{-13}$ ). Nous avons montré numériquement au § II.2 que la partie attractive du potentiel de dispersion peut être représentée, avec une bonne approximation, par le seul terme anisotrope en  $R^{-7} \cos \theta$ . Outre les interactions de dispersion, la partie anisotrope du potentiel intermoléculaire comporte également l'interaction électrostatique quadrupole-quadrupole :  $V_{\theta_1 \theta_2}$ . \* Il vient alors :

$$V_{\text{ANISO}}[R] = V_{\theta_1 \theta_2} - 6 \left( \frac{C_6}{R^7} - 2 \frac{C_{12}}{R^{13}} \right) d \cos \theta \quad (\text{III.3.3})$$

expression dans laquelle les paramètres  $C_6 = 4\epsilon\sigma^6$  et  $C_{12} = 4\epsilon\sigma^{12}$  sont calculés à partir des constantes usuelles de Lennard-Jones. Numériquement, ces paramètres ont pour valeur dans les couples HD-HD :  $C_6 = 13.6 \cdot 10^{-60} \text{ erg.cm}^6$  et  $C_{12} = 91.6 \cdot 10^{-106} \text{ erg cm}^{12}$  (HIRSCHFELDER (1967)). De plus,  $\theta = 0.642 \pm 0.024 \text{ D } \text{\AA}$  est la valeur du moment quadrupolaire de HD proposée par STOGRYN (1966). Enfin, le paramètre  $d$  qui désigne la distance entre le centre de masse et le centre des charges négatives a pour valeur :  $d = 0.12 \text{ \AA}$  (cf. § II.2).

Nous avons choisi le potentiel empirique de Lennard-Jones pour représenter la partie isotrope du potentiel intermoléculaire. Nous avons tenu compte de l'anharmonicité *mécanique* en développant les éléments de matrice de  $C_{00}^{00}$  (cf. éq. (I.3.7)) sur la base des fonctions d'onde anharmoniques proposées par TOTH (1969, 1970). De plus, la connaissance des dérivées secondes de  $U$  et  $\alpha$

---

\* Notons que la molécule HD possède aussi un moment dipolaire (TREFLER(1968)). Toutefois, en raison de la très faible valeur numérique de celui-ci ( $\mu = 5.85 \cdot 10^{-4} \text{ D}$ ), il ne saurait être question d'inclure l'interaction dipole-quadrupole dans le potentiel intermoléculaire.

par rapport à  $\xi$  (coordonnée normale de vibration) nous a permis d'inclure dans les calculs l'anharmonicité *électrique*. Le potentiel isotrope s'écrit alors :

$$\begin{aligned} V_{\text{ISO}}(\xi_1, \xi_2) = & \xi_1 \left( \frac{\partial V}{\partial \xi_1} \right) + \xi_2 \left( \frac{\partial V}{\partial \xi_2} \right) \\ & + \frac{1}{2} \xi_1^2 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_1^2} \right) + \frac{1}{2} \xi_2^2 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_2^2} \right) \\ & + \xi_1 \xi_2 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_1 \partial \xi_2} \right) + \dots \end{aligned} \quad (\text{III.3.4})$$

avec 
$$\frac{\partial V}{\partial \xi} = C_6 \left\{ -\frac{1}{R^6} + y \frac{\sigma^6}{R^{12}} \right\} \cdot \left\{ \frac{\dot{U}}{2U} + \frac{\dot{\alpha}}{\alpha} \right\} \quad (\text{III.3.5})$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \xi^2} = C_6 \left\{ -\frac{1}{R^6} + y \frac{\sigma^6}{R^{12}} \right\} \left\{ \frac{\ddot{U}}{2U} - \frac{\dot{U}^2}{2U^2} + \frac{\dot{U}}{U} \frac{\dot{\alpha}}{\alpha} + \frac{\ddot{\alpha}}{\alpha} \right\} \quad (\text{III.3.6})$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_1 \partial \xi_2} = C_6 \left\{ -\frac{1}{R^6} + y \frac{\sigma^6}{R^{12}} \right\} \left\{ \frac{\dot{U}^2}{2U^2} + \frac{\dot{U}}{U} \frac{\dot{\alpha}}{\alpha} + \frac{\dot{\alpha}^2}{\alpha^2} \right\} \quad (\text{III.3.7})$$

Dans ces expressions,  $\dot{U}$  et  $\dot{\alpha}$  puis  $\ddot{U}$  et  $\ddot{\alpha}$  sont respectivement les dérivées première et seconde du potentiel d'ionisation et de la polarisabilité par rapport à  $\xi$ . De plus,  $y$  est un paramètre empirique qui a fait l'objet de plusieurs déterminations récentes, en bonne concordance entre elles :  $y = 1.3$  (cf. JEAN-LOUIS (1976)). Les valeurs numériques des paramètres  $U, \alpha, \dot{U}, \dot{\alpha}, \ddot{U}, \ddot{\alpha}$  ainsi que celles des constantes de DUNHAM intervenant dans le calcul des fonctions d'onde anharmoniques de HD sont reportées dans le tableau C.IX.

Notons encore que la dépendance vibrationnelle des paramètres moléculaires intervenant dans le potentiel anisotrope a été omise dans ce travail, car sa contribution à la section de collision reste toujours très faible (quelques pour cent) devant celles du potentiel isotrope (cf. GIRAUD (1973)).

TABLEAU C.IX.

Constantes de DUNHAM pour l'état fondamental de HD

| $a_0 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $a_1$   | $a_2$  | $a_3$   |
|--------------------------------|---------|--------|---------|
| 79784                          | - 1.608 | 1.8455 | - 1.999 |

Paramètres moléculaires

| $U^a$<br>(ev) | $\dot{U}^a$<br>(eV.Å <sup>-1</sup> ) | $\ddot{U}^a$<br>(eV.Å <sup>-2</sup> ) | $\alpha^b$<br>(Å <sup>3</sup> ) | $\dot{\alpha}^b$<br>(Å <sup>2</sup> ) | $\ddot{\alpha}^b$<br>(Å) |
|---------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| 15.4          | - 4.6                                | 11                                    | 0.806                           | 1.41                                  | 1.86                     |

a  
MAY (1964)

b  
ISHIGURO (1952).

### III-3.2. R E S U L T A T S   E T   D I S C U S S I O N

#### *1 - Présentation des résultats expérimentaux*

DION et MAY (1973), puis WITKOWICZ (1975) ont observé la branche Q Raman isotrope du gaz pur HD à la température ambiante et à la température de 85°K, dans une gamme de densités variant de 1 à 500 Amagat. Plusieurs raisons ont motivé ces auteurs pour choisir d'étudier la molécule HD. D'une part, les composantes de la branche Q sont bien résolues à faible densité (de l'ordre de quelques Amagat). D'autre part, le recouvrement s'opère entre deux raies adjacentes contrairement au cas de H<sub>2</sub> pour lequel seuls les états séparés par  $\Delta J = \pm 2$  peuvent interférer. Enfin, les raies de HD sont environ dix fois plus larges que celles de H<sub>2</sub>. En raison des deux derniers points mentionnés, les effets de recouvrements deviennent importants dès que l'on atteint des densités de quelques dizaines d'Amagat. Compte tenu, en outre, de sa structure électronique simple, la molécule HD apparaît être le cas idéal pour l'étude du rétrécissement dynamique.

Il semble ressortir des expériences de WITKOWICZ que, dans la gamme des densités explorées (de 1 à 500 Amagat), l'élargissement des raies soit une fonction linéaire de la densité, aussi bien à basse température qu'à la température ambiante. En ce qui concerne le déplacement des raies, la linéarité en fonction de la densité est observée à 85°K. A la température ambiante, un écart à la linéarité est cependant noté pour les raies Q(0) et Q(2). Toutefois, ces conclusions ont été établies de manière phénoménologique à partir de l'analyse des spectres et ne peuvent donc pas être considérées comme définitives. Un autre point important à noter est la forte variation de la largeur des raies isolées avec la température (à 85°K, celle-ci est environ 4 fois plus faible

qu'à 300°K). Un effet de température aussi important est tout à fait inhabituel. A forte densité, lorsque les raies se recouvrent sensiblement, le caractère du spectre change complètement. Le recouvrement s'opère d'abord entre les raies  $Q(0)$  et  $Q(1)$  pour arriver ensuite, à mesure que la densité croît, à ne plus former qu'une seule bande dont la largeur est beaucoup plus faible que la largeur de la bande totale à basse densité. Ce phénomène est connu sous le nom de "rétrécissement dynamique" et résulte de la coalescence entre les niveaux rotationnels adjacents qui a pour effet de diminuer les probabilités de transitions rotationnelles inélastiques.

## 2 - Calculs à basse densité : largeur et déplacements des raies

Rappelons que, pour des densités suffisamment faibles (de l'ordre de quelques Amagat), les raies composant la branche  $Q$  du fondamental de vibration de HD sont bien séparées. En conséquence, les effets de recouvrement sont négligeables et seuls les termes diagonaux de  $\langle \hat{R} \rangle_B$  doivent être retenus (cf. éq. I.3.9). Les termes diagonaux du second ordre, i.e.  $R_{v_i j_i}^{(2)}$  et  $R_{v_f j_f}^{(2)}$  décrivent les largeurs des raies isolées. L'élargissement est d'origine purement vibrationnelle ou purement rotationnelle selon qu'il provient de la partie isotrope ou de la partie anisotrope du potentiel intermoléculaire  $V$  (la dépendance vibrationnelle des constantes moléculaires intervenant dans l'expression du potentiel anisotrope a en effet été négligée). En outre, en raison de la règle de sélection optique  $\Delta j = 0$  relative au spectre Raman isotrope, les deux contributions  $R_{j_i}^{(2)}$  et  $R_{j_f}^{(2)}$  à la fonction d'interruption, relatives au potentiel anisotrope, sont identiques. En ce qui concerne le déplacement des raies, il est décrit, dans ce cas particulier, par les seuls termes vibrationnels du premier ordre  $R_{v_i j_i}^{(1)}$  et  $R_{v_f j_i}^{(2)}$ , dus à l'existence des anharmonicités électrique et mécanique (on rappelle en effet que les parties imaginaires des termes du second ordre s'annulent ce qui entraîne l'absence de déplacement d'origine rotationnelle).

TABEAU C.X.

Déplacements et largeurs des raies  $Q(j)$  isotopes  
de HD (en  $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Am}^{-1}$ )

| Etat<br>rotationnel            | Déplacement<br>calculé | Déplacement<br>mesuré <sup>a</sup> | Demi-largeur<br>calculée | Demi-largeur<br>mesurée <sup>b</sup> |          |
|--------------------------------|------------------------|------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|----------|
| 300°K $j_i = 0$<br>1<br>2<br>3 | - 4.99                 | - 1.14±0.68                        | 16.72                    | 17 ±4                                | 14.3±1.5 |
|                                | - 4.92                 | - 4.05±1.32                        | 14.70                    | 14.5±2                               | 11.6±.5  |
|                                | - 4.85                 | - 3.18±1.16                        | 13.61                    | 15.5±1.5                             | 8.6±2.5  |
|                                | - 4.72                 | -                                  | 11.66                    | 15 ±3.5                              | 9.4±1    |
| 85°K $j_i = 0$<br>1            | - 5.5                  | - 5.5 ±1.4                         | 4.1                      |                                      | 2.6 ±.35 |
|                                | - 5.4                  | - 5.7 ±1.6                         | 3.5                      |                                      | 3.6 ±.45 |

<sup>a</sup> DION (1973)

<sup>b</sup> WITKOWICZ (1975).

Les calculs des largeurs et des déplacements des raies isolées de HD ont été réalisés à partir des équations (I.3.2) à (I.3.6) et (III.3.1) en ayant développé le potentiel selon les relations (III.3.3) à (III.3.7). Le modèle de trajectoire, présenté au § I.4 a été utilisé dans tout ce paragraphe. La moyenne sur la vitesse relative initiale du couple en interaction a été effectuée selon la méthode de quadrature de Laguerre (cf. *Handbook of Mathematical Functions* (1964)). A 300°K, une moyenne sur 7 vitesses a pu être réalisée. A 85°K, nous nous sommes toutefois limités à une moyenne sur 3 vitesses en raison de l'indétermination sur  $r_c$  en fonction de  $b$  pour des vitesses moyennes très faibles\* (cf. éq. (I.4.9)). Les largeurs et les déplacements calculés sont reportés dans le tableau C.X. Les résultats expérimentaux correspondant figurent également dans ce tableau. En dehors de la valeur du déplacement pour la raie Q(0) à 300°K, les résultats théoriques et expérimentaux concordent très bien. Nous allons à présent faire quelques commentaires concernant la signification physique de cet accord. La variation en fonction du paramètre d'impact  $b$ , de la fonction d'interruption  $S_2(b)$  est donnée à titre d'exemple, pour la raie  $j_i = 0$ , à 300°K et 85°K, sur les figures C14 et C15. Le premier point important à noter est que  $S_2(b)$  est toujours inférieure à 1. En conséquence, il n'y a pas eu à

---

\* En effet, d'après l'équation (I.4.9),  $r_c$  est la racine physiquement acceptable d'une équation du sixième degré. Pour des vitesses relatives  $v$  suffisamment élevées, la correspondance entre  $r_c$  et  $b$  est biunivoque (cf. Fig. A3). En revanche, pour les très faibles valeurs de  $v$ , la correspondance entre  $r_c$  et  $b$  n'est plus biunivoque et la méthode d'intégration utilisée conduit à des valeurs de  $v_c$  imaginaires. Il est néanmoins possible d'effectuer le calcul dans ce cas en décomposant l'intervalle d'intégration sur  $b$ . Nous n'avons cependant pas jugé utile d'alourdir les calculs pour le cas de HD puisque les vitesses que nous avons négligées sont très peu probables.

$S_2(b)$

0.4

0.3

0.2

0.1

0

FIG. C 14

Contribution anisotrope à la fonction d'interruption dans les collisions HD-HD à 300°K. La contribution isotrope n'apparaît pas dans ce cas.

$j_i = 0$

300°K

$v = \bar{v}$

1

2

3

4

$b(\text{\AA})$

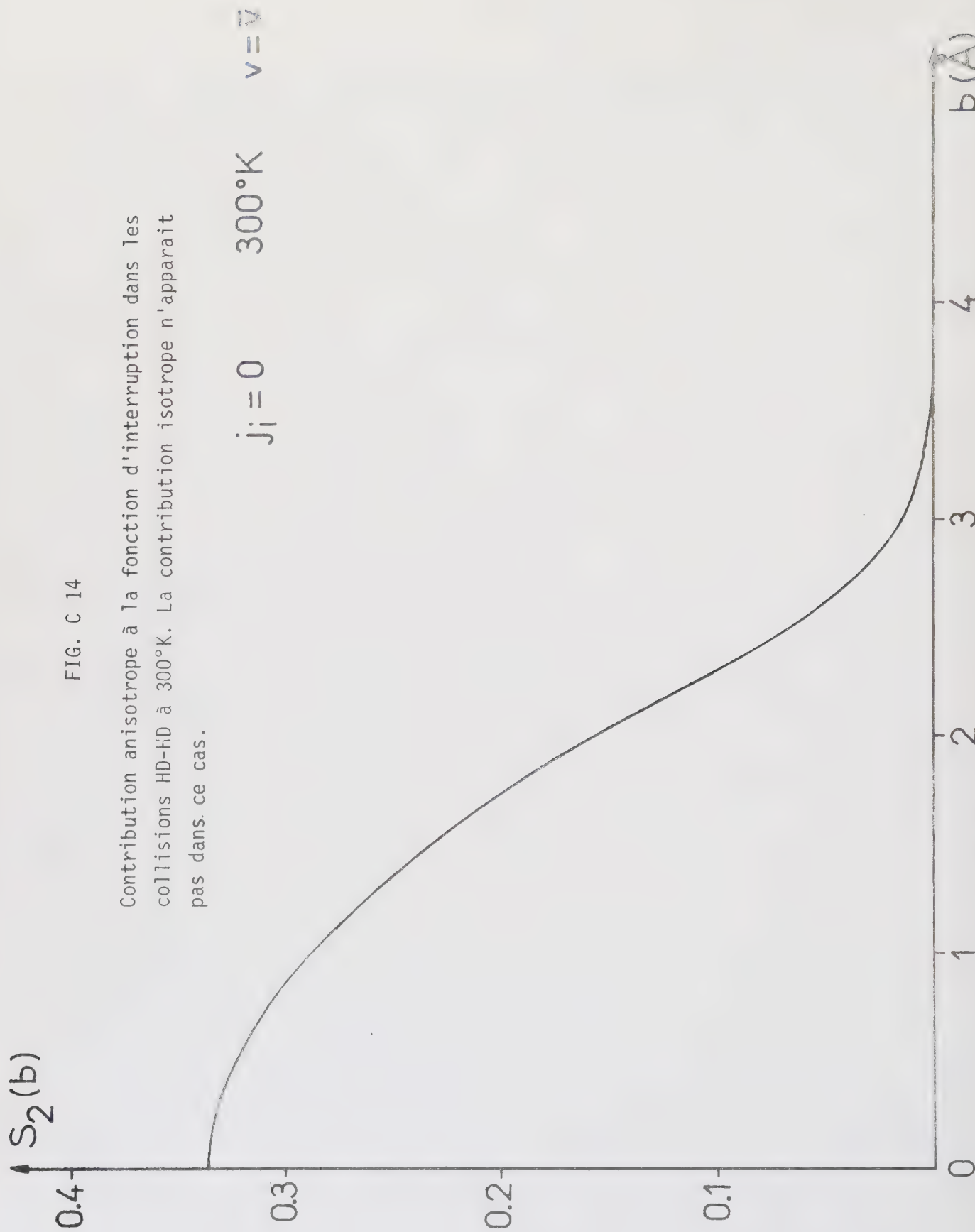
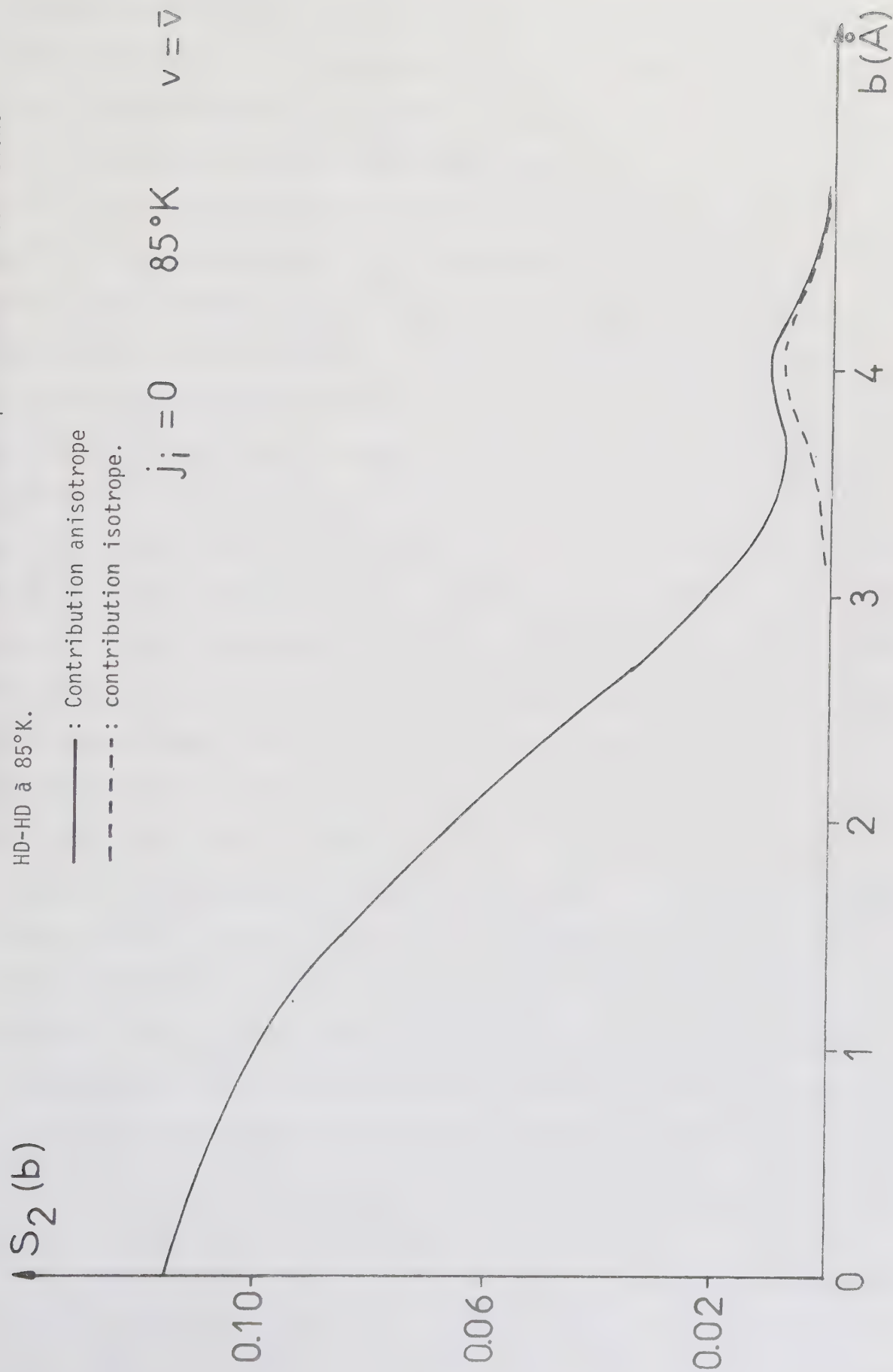


FIG. C 15

Contributions à la fonction d'interruption dans les collisions  
HD-HD à 85°K.

— : Contribution anisotrope  
- - - : contribution isotrope.

$j_i = 0$     85°K     $v = \bar{v}$



faire de "cutoff". Physiquement, ceci confirme *a posteriori* la validité du développement de l'interaction  $V$  au second ordre. L'examen des figures C14 et C15 montre, en outre, que dans le fondamental de vibration de HD, la largeur des raies  $Q(j)$  est d'origine purement rotationnelle à 300°K. A 85°K, on note une faible contribution vibrationnelle (courbe en pointillés de la Fig. C15). L'augmentation des effets vibrationnels lorsque la température décroît est due à la dépendance en  $T^{-1}$  de la contribution  $^{00}S_2(b)$  (cf. GIRAUD (1973)). En ce qui concerne la contribution rotationnelle à la fonction d'interruption, les mécanismes sont tout à fait différents. L'amplitude maximum de  $S_2(b)$  est environ 3 fois plus faible à 85°K qu'à 300°K (cf. Figs. C14 et C15). Afin d'expliquer ce comportement, on notera tout d'abord que le potentiel électrostatique  $V_{\Theta_1\Theta_2}$  ne contribue pratiquement pas à l'élargissement des raies. Ceci est dû, d'une part, à la très faible valeur numérique du moment quadrupolaire de HD, et d'autre part, à l'absence de transitions rotationnelles élastiques induites dans la branche  $Q$ . En conséquence, la largeur est due en quasi-totalité au potentiel de dispersion anisotrope et en particulier à la partie répulsive (en  $R^{-13}$ ) de celui-ci. Dans le cadre habituel de la théorie d'Anderson, cette contribution à  $S_2(b)$  serait proportionnelle à  $T^{5/12}$  (cf. BIRNBAUM (1967)) ce qui entraînerait une décroissance de la largeur d'un facteur 1,7 en passant de 300°K à 85°K. En réalité, le modèle de trajectoire que nous avons utilisé ici prend en compte les forces répulsives dont l'effet est d'accroître sensiblement la vitesse à l'instant du choc ( $v'_c > \bar{v}$ ) (cf. § I.4). Cependant parallèlement seuls les chocs dont la distance de plus courte approche est supérieure ou égale au diamètre cinétique sont possibles (contrairement au modèle d'Anderson alors physiquement irréaliste). Il en résulte donc un rétrécissement supplémentaire par rapport aux valeurs qui seraient calculées dans ce modèle. En revanche, dans le modèle de FIUTAK et van KRANENDONK pour lequel on pose  $S_2(b) = S_2(\sigma)$  pour  $b \leq \sigma$ , les valeurs obtenues sont de plusieurs ordres de grandeur trop faibles car les effets de vitesse qui, dans notre modèle, accroissent l'efficacité du choc ne sont pas pris en compte.

Tout ceci explique donc l'excellent accord obtenu entre les largeurs calculées et les largeurs mesurées aussi bien à 300°K qu'à 85°K. En ce qui concerne les déplacements des raies, l'accord est également très bon à basse température, où d'ailleurs, aucun écart à la linéarité en fonction de la densité n'a été observé expérimentalement. A 300°K, l'ordre de grandeur du déplacement est bien respecté mais les résultats expérimentaux semblent faire ressortir une dépendance quadratique en fonction de la densité dont nous n'avons pas tenu compte dans ce travail. La faible dépendance en  $j$  des déplacements calculés provient du choix des fonctions d'onde de vibration-rotation (TOTH (1969), (1970)) qui font intervenir le couplage entre ces degrés de liberté. En conséquence on peut donc penser que les déplacements des raies à basse température sont d'origine purement vibrationnelle, mais que, pour les températures plus élevées, d'autres mécanismes devraient être pris en compte qui proviendraient des termes (tels que  $V^3$ ), qui ont été négligés dans ce travail.

### *3 - Calculs à haute densité : profil résultant*

Lorsque des effets interférentiels apparaissent entre les raies adjacentes, seul le profil résultant a une signification physique (on ne peut plus parler de largeur ou de déplacement d'une raie individuelle). Nous avons calculé le profil de la branche Q dans des situations physiques de densité et de température correspondant aux profils expérimentaux disponibles (cf. WITKOWICZ (1975)). Le calcul numérique des termes non diagonaux (éq. III.3.1) a été effectué dans les mêmes conditions que celui des contributions diagonales. Les résultats correspondants figurent dans le tableau C.XI. Le profil résultant est ensuite obtenu de manière aisée par simple inversion de matrice (cf. éqs. I.3.2 à I.3.6). Les figures C16 (a à e) et C17 (a à e) reproduisent les spectres calculés (avec et sans les termes non-diagonaux) à 300°K et à 85°K respectivement. Nous avons également reporté sur ces figures, en pointillés, les spectres expérimentaux correspondants.

A 300°K, le profil calculé avec les termes de recouvrement reproduit parfaitement le profil expérimental au moins jusqu'à une centaine d'Amagat (cf. Figs. C16a, b et c). Pour les valeurs plus élevées de la densité, il apparaît quelques divergences concernant les intensités relatives des diverses composantes de la branche Q et aussi la position du maximum à 490 Amagat

TABLEAU C.XI.

Termes de couplage  $\gamma_{f',i',f_i}$  pour les raies  
Q(j) isotropes de HD (en  $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Am}^{-1}$ )\*

| Etats rotationnels concernés ** |        | Valeurs calculées |
|---------------------------------|--------|-------------------|
| 300°K                           |        |                   |
| $j_i$                           | $j'_i$ |                   |
| 0                               | 1      | - 8.359           |
| 1                               | 2      | - 6.984           |
| 2                               | 3      | - 5.932           |
| 3                               | 4      | - 4.803           |
| 85°K                            |        |                   |
| 0                               | 1      | - 1.963           |
| 1                               | 2      | - 1.481           |

\* Le couplage entre les raies  $j_i$  et  $j'_i = j_i \pm 2$ , dû au potentiel  $V_{\theta_1\theta_2}$ , a été négligé dans ces calculs en raison de sa très faible incidence sur le profil résultant.

\*\* Les termes de couplage sont inchangés en permutant  $j_i$  et  $j'_i$ .

(cf. Fig. C16e). En ce qui concerne les intensités, la divergence pourrait provenir de l'omission des termes constants dans le calcul de  $A(t)$  (cf. éq. (I.3.23)), c'est-à-dire de l'approximation de modulation rapide. Quant au déplacement du maximum de la bande pour des densités très élevées, il est probablement dû à l'omission des termes d'ordre supérieur en  $V$  pour décrire les déplacements des raies *isolées*. Notons cependant que lorsque la densité atteint des valeurs de plusieurs centaines d'Amagat, la plupart des approximations introduites dans ce travail doivent être reconsidérées (en particulier, les chocs binaires, l'hypothèse de modulation rapide etc ...).

A 85°K, on constate une excellente concordance entre les profils calculés et mesurés jusqu'à 300 Amagat (cf. Figs C17 (a à d)). A très haute densité (Fig. C17e), la position du maximum est correcte mais la forme de la bande n'est pas bien reproduite. On retrouve ici encore le problème d'intensité que nous venons de mentionner. Le fait qu'on obtienne un excellent accord dans une gamme de densités plus étendue à basse température correspond à la bonne description des déplacements par un mécanisme d'origine purement vibrationnelle sans avoir à tenir compte de termes non linéaires en densité. La bonne position du maximum à 500 Amagat corrobore cette dernière remarque.

Il va sans dire que l'introduction dans le calcul des termes non diagonaux apparaît fondamentale dans la description du profil résultant au delà d'une dizaine d'Amagat (cf. courbes en tirets des figures C16 et C17).

#### 4 - Discussion des travaux antérieurs. Conclusion

Une tentative d'interprétation théorique de ces mêmes spectres a été faite par leur auteur en utilisant le formalisme de GRAY et van KRANENDONK (1966), relatif aux raies isolées. A basse densité, les valeurs calculées des largeurs des raies individuelles présentent néanmoins une grande dissemblance (de plusieurs ordres de grandeur) avec les valeurs mesurées ; de plus, leur dépendance en fonction de la température et du nombre quantique rotationnel n'est pas

—: profil calculé avec les termes non diagonaux  
 - - -: profil calculé sans les termes non diagonaux  
 .....: points expérimentaux de WITKOWICZ (1975).

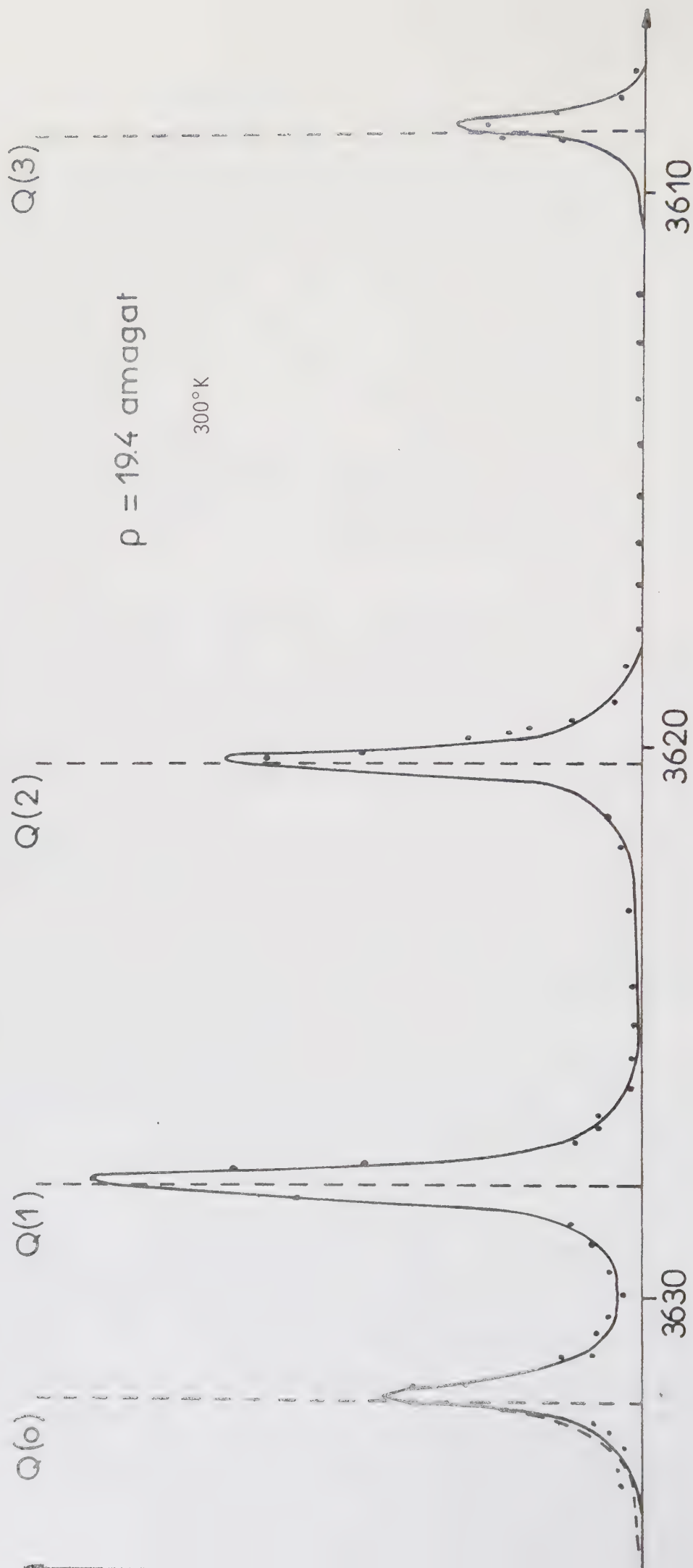


FIG. C 16a

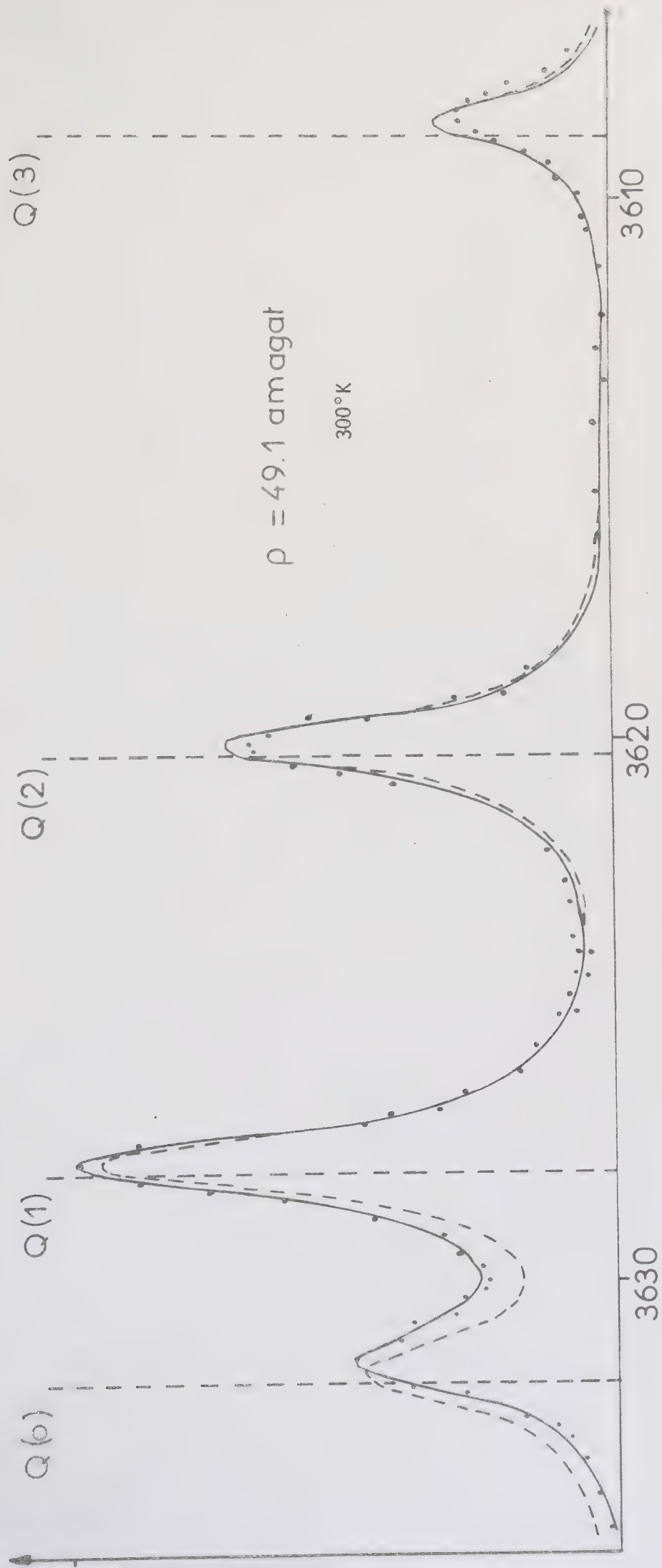


FIG. C 16b

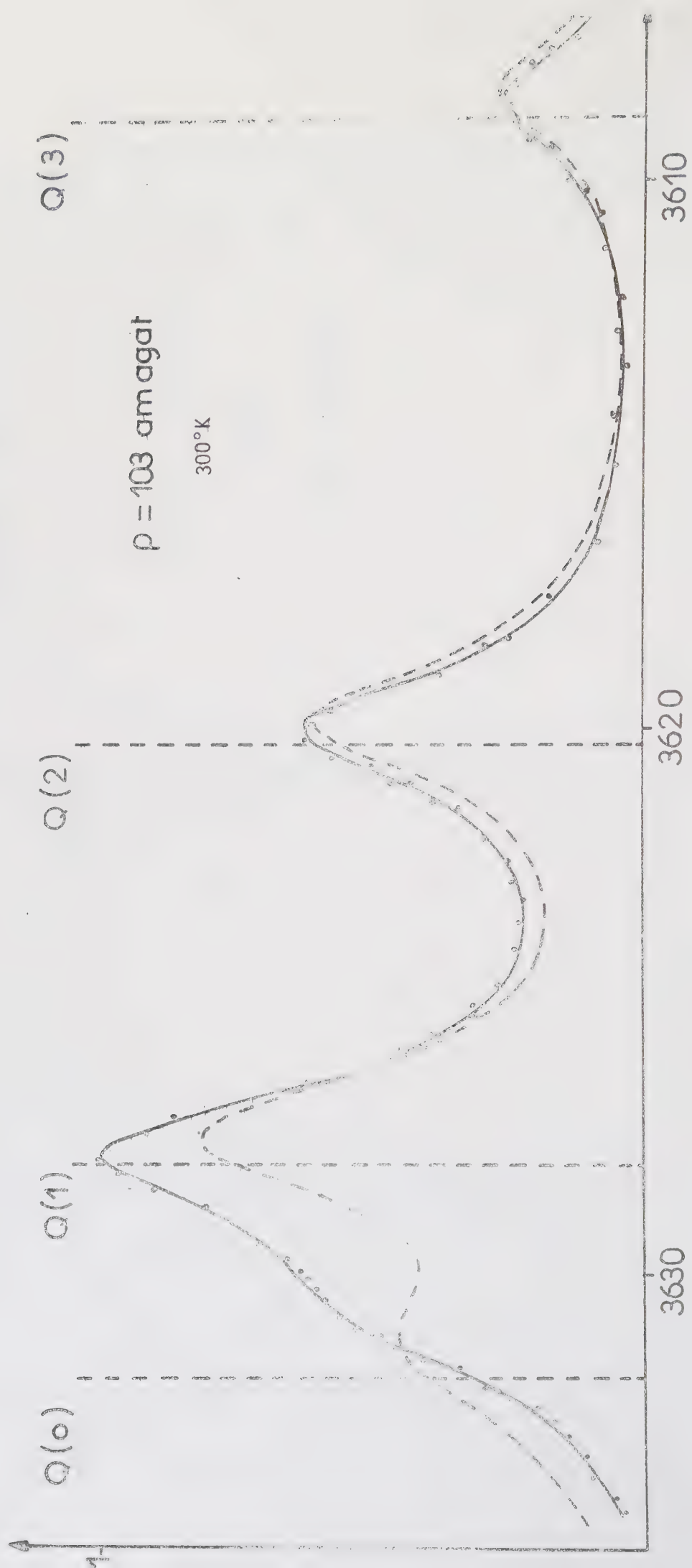


FIG. C 16c

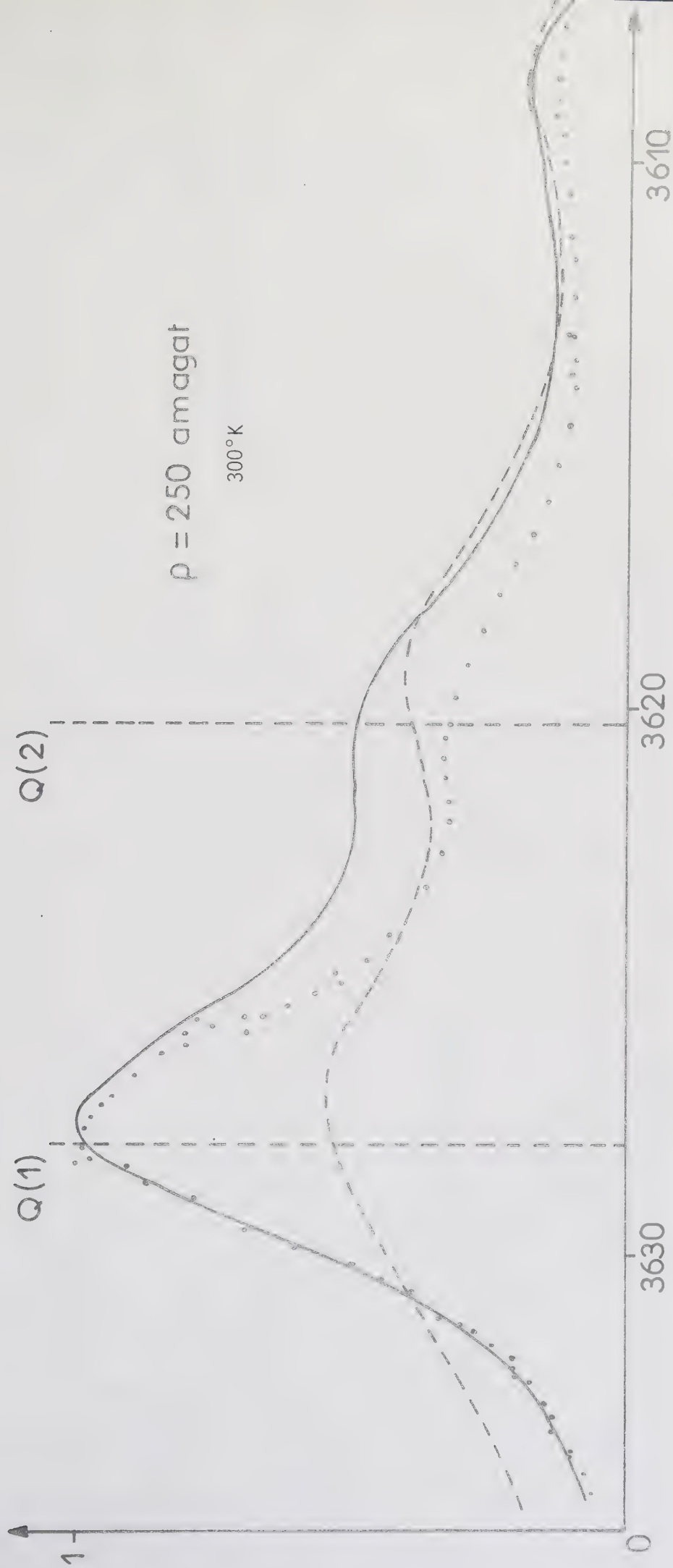


FIG.C 16d

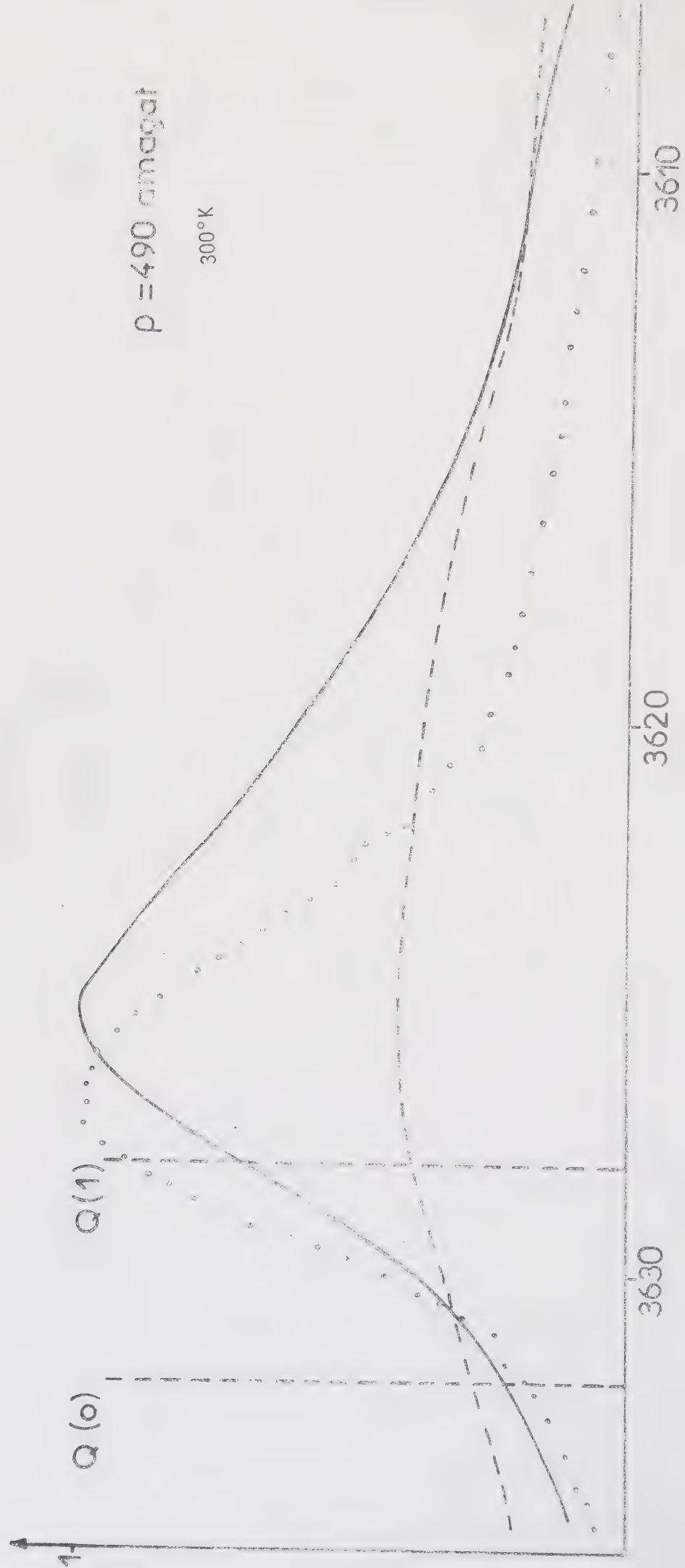


FIG. C 16e

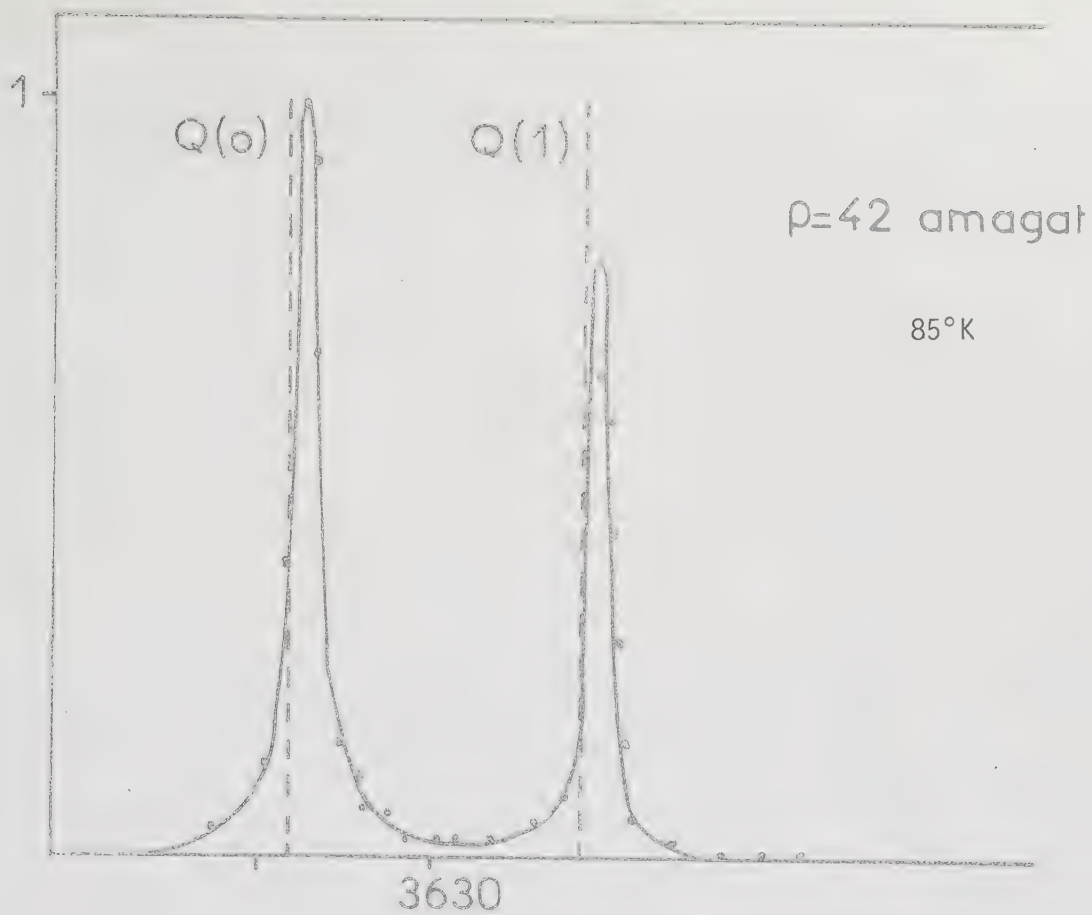


FIG. C 17a

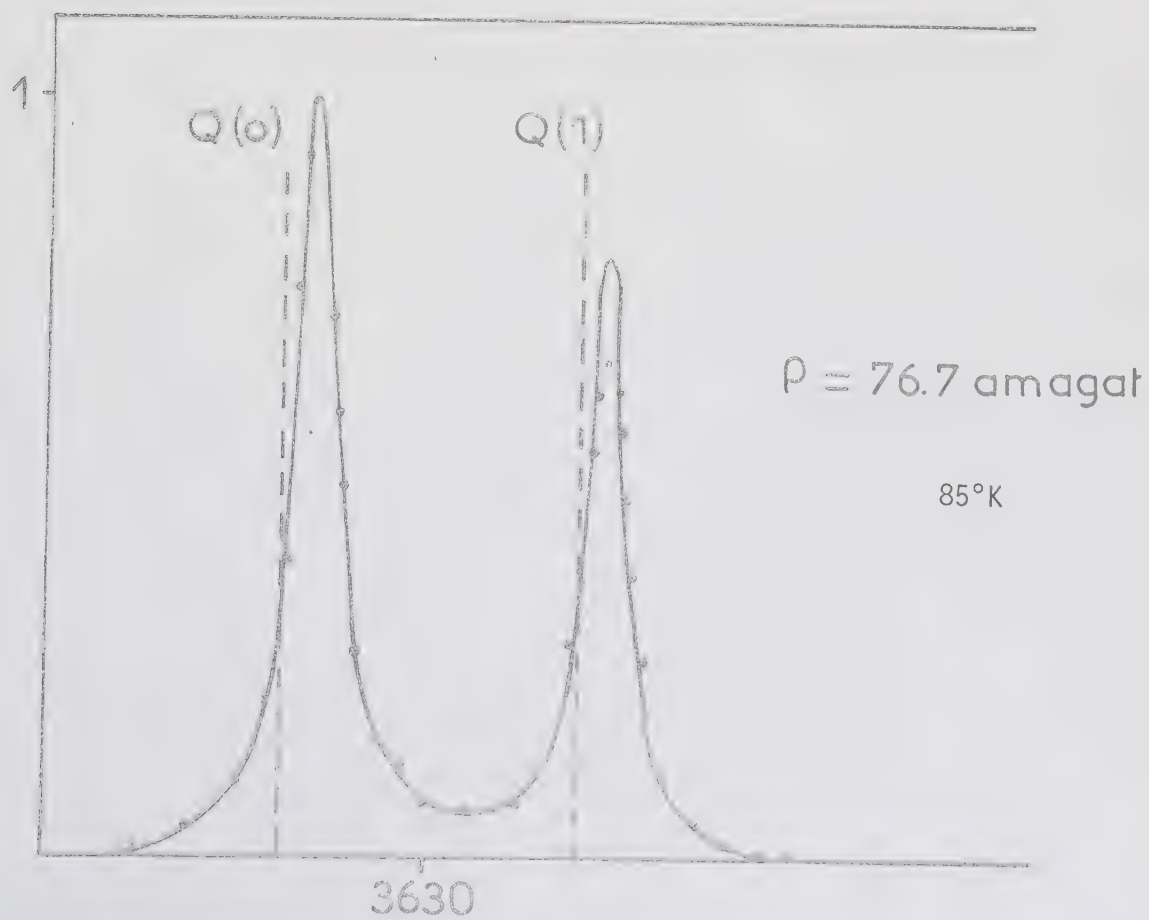


FIG. C 17b

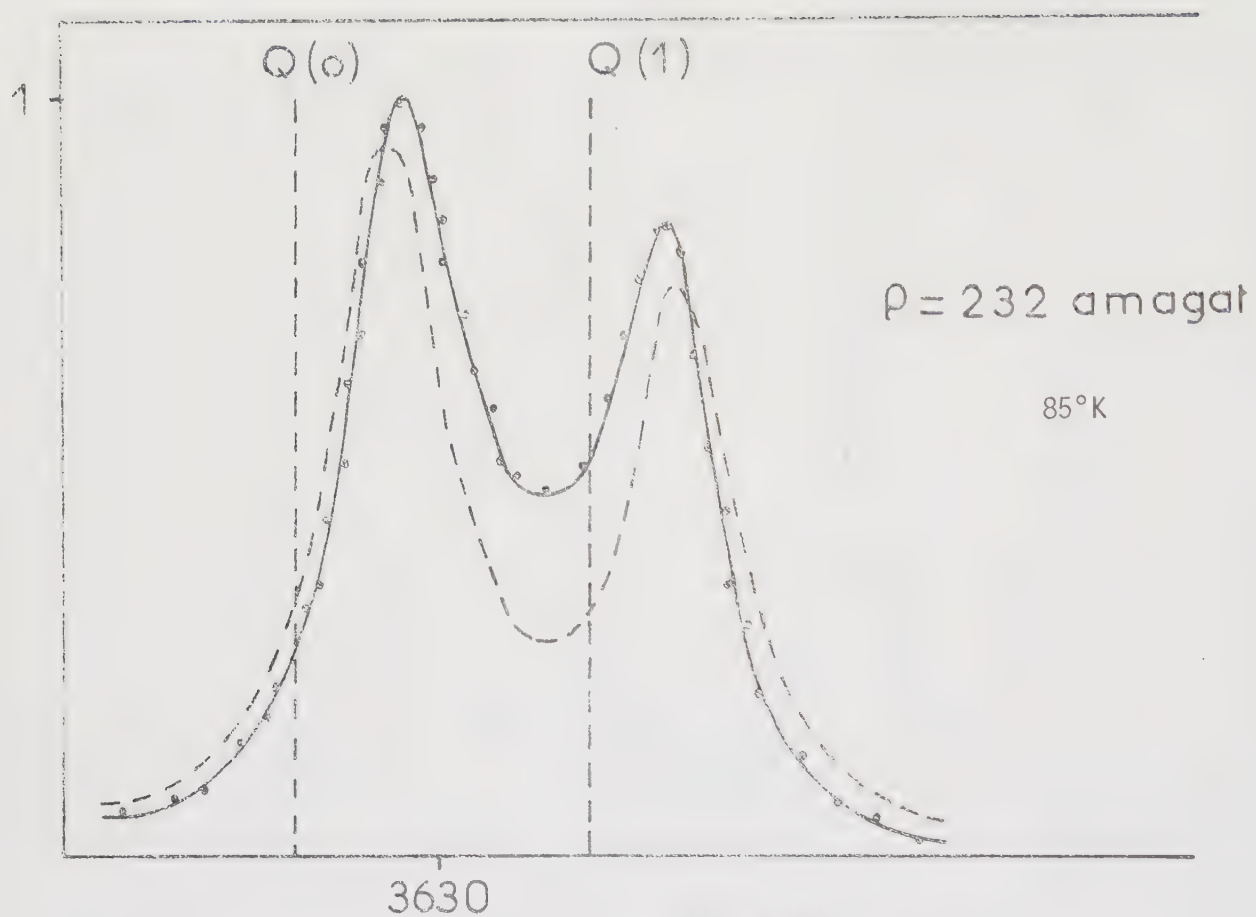


FIG. C 17c

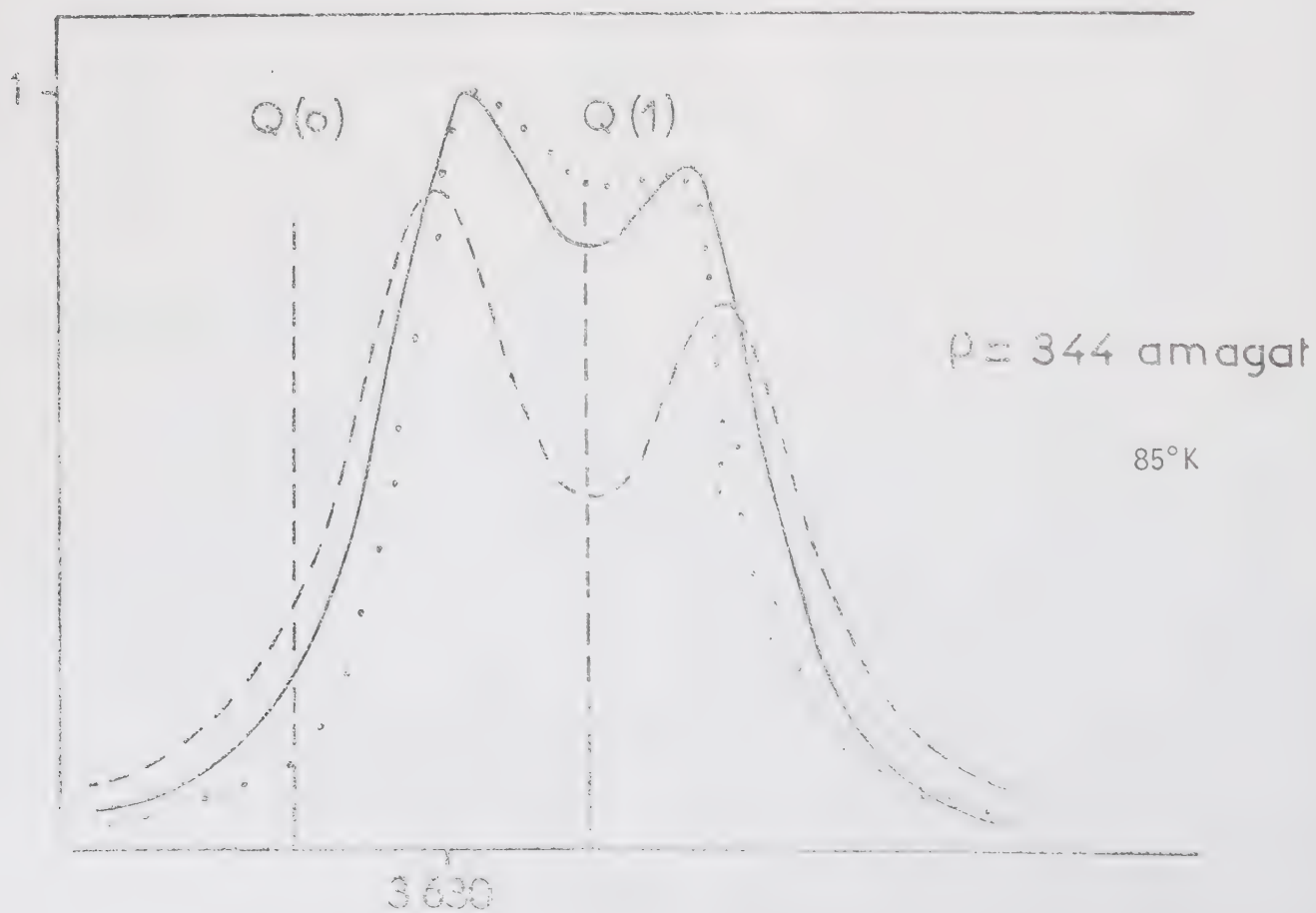


FIG. C 17d

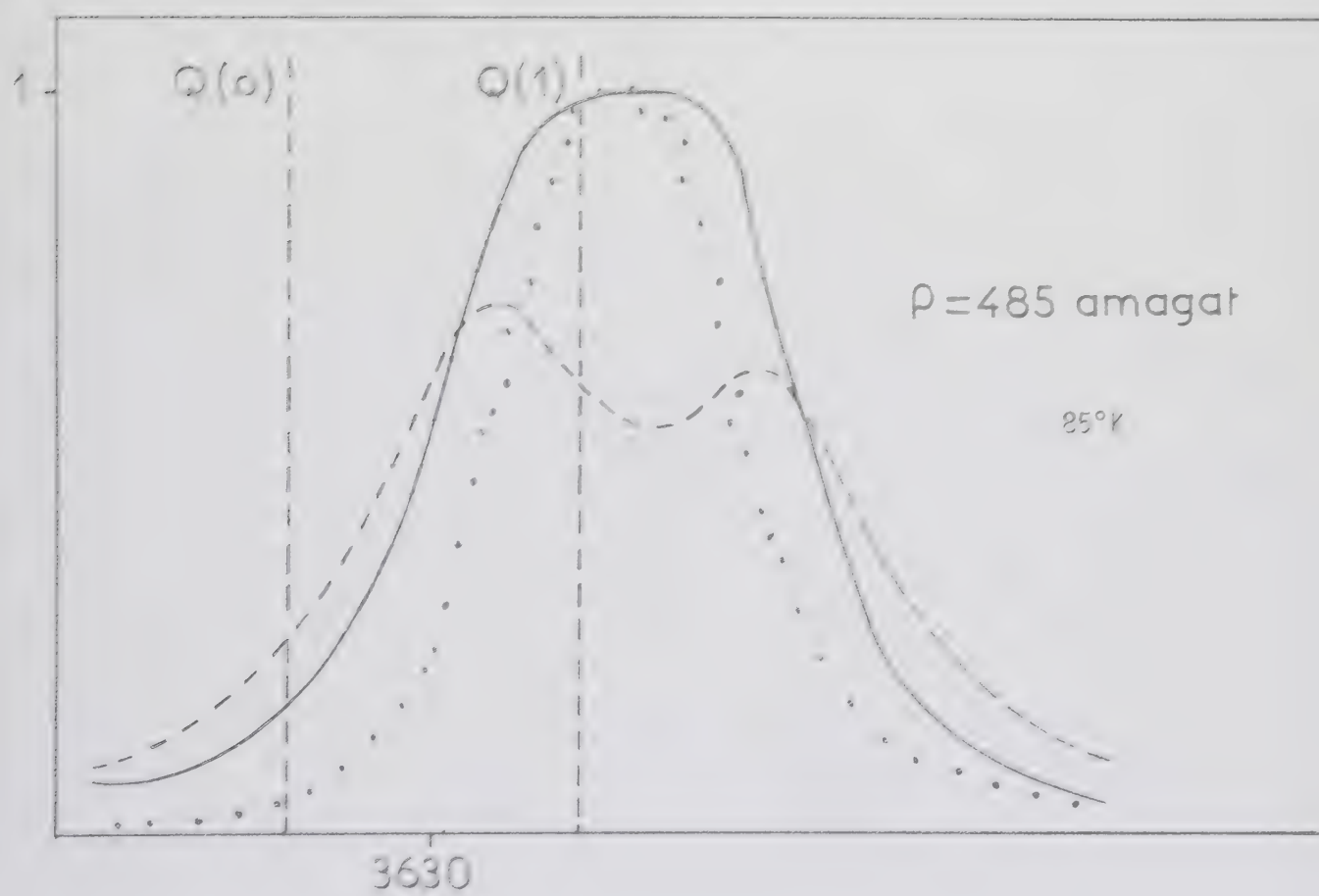


FIG. C 17e

du tout reproduite. En l'absence, d'une part, d'une meilleure approche théorique à basse densité et d'autre part, d'un formalisme adapté au cas des forts recouvrements et reliant le profil spectral à l'énergie d'interaction moléculaire, WITKOWICZ n'a donc été en mesure que d'effectuer une étude phénoménologique des effets à haute densité.

En conclusion de notre propre étude de la branche Q Raman isotrope de HD, plusieurs remarques peuvent être formulées :

i) le traitement théorique présenté au premier chapitre est limité au second ordre dans le développement du potentiel d'interaction. Cette approximation est justifiée dans le cas des couples HD-HD pour lesquels on a pu décrire de manière réaliste les collisions à courte distance au moyen d'une trajectoire physiquement acceptable, et sans introduire de "coupure" sur la fonction d'interruption.

ii) du point de vue numérique, l'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux est excellent dans une large gamme de densités, les valeurs théoriques ayant été obtenues à partir de la seule connaissance des interactions moléculaires.

iii) enfin, pour des densités de plusieurs centaines d'Amagat, il faudrait probablement inclure les termes quadratiques en densité.

REFERENCES RELATIVES AU CHAPITRE III

- V.A. ALEKSEEV et I.I. SOBELMAN, *Acta Phys. Polon.* 34, 579 (1968) ; I.E.E.E.,  
J. Quantum Elect. 4, 654 (1968).
- P.W. ANDERSON, *Phys. Rev.* 76, 647 (1949).
- G. BACHET, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 13, 1305 (1973).
- M. BARANGER, *Phys. Rev.* 111, 481 (1958) ; 111, 494 (1958) ; 112, 855 (1958).
- A. BEN REUVEN, *Phys. Rev.* 145, 7 (1966).
- F.P. BILLINGSLEY et M. KRAUSS, *J. Chem. Phys.*, 60, 2767 (1974).
- G. BIRNBAUM, *Adv. Chem. Phys.* 12, 487 (1967).
- J. BONAMY et D. ROBERT, *Chem. Phys. Lett.* 6, 591 (1970).
- J. BONAMY et D. ROBERT, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 15, 855 (1975).
- J. BONAMY<sup>1</sup> et D. ROBERT, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 16, 185 (1976).
- J. BONAMY<sup>2</sup>, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 16, 213 (1976).
- J. BONAMY, L. BONAMY et D. ROBERT, *J. Chem. Phys.* (1977) (sous presse).
- J.P. BOUANICH et C. HAEUSLER, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 12, 695 (1972).
- J.P. BOUANICH et C. BRODBECK, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 13, 1 (1973) ;  
J.P. BOUANICH, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 13, 953 (1973).
- J.P. BOUANICH et C. BRODBECK, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 14, 141 (1974).
- C. BOULET (1977) (à paraître).
- A.D. BUCKINGHAM, *Adv. Chem. Phys.* 12, 107 (1967).
- A.I. BURSHTEIN et Yu I. NABERUKHIN, *Zh. Eksp. Theor. Fiz* 52, 1202 (1967) ;  
*Sov. Phys. - JETP* 25, 799 (1967).
- M.R. CHERKASOV, *Opt. Spectrosc.* 40, 3 (1976).
- C. CRANE-ROBINSON et H.W. THOMPSON, *Proc. R. Soc. (London)* A 272, 453 (1963).
- P. DION et A.D. MAY, *Can. J. Phys.* 51, 36 (1973).
- R.A. DURIE et G. HERZBERG, *Can. J. Phys.* 38, 806 (1960).
- U. FANO, *Phys. Rev.* 131, 259 (1963).

- J. FIUTAK et J. van KRANENDONK, Can. J. Phys. 40, 1085 (1962) ;  
Can. J. Phys. 41, 21 (1963).
- L. GALATRY, Spectrochim. Acta 10, 849 (1959) ; D. ROBERT et L. GALATRY,  
Chem. Phys. Lett. 1, 399 (1967).
- J.F. GERSTEN et H.M. FOLEY, Phys. Rev. 182, 24 (1969).
- M. GIRAUD, D. ROBERT et L. GALATRY, J. Chem. Phys. 59, 2204(1973).
- M. GIRAUD, D. ROBERT et L. GALATRY, J. Chem. Phys. 53, 352(1970).
- M. GIRAUD, D. ROBERT et L. GALATRY, C.R. Acad. Sci. PARIS 272, 1252 (1971).
- C.G. GRAY et J. van KRANENDONK, Can. J. Phys. 44, 2411 (1966).
- Handbook of Mathematical Functions*, edited by M. ABRAMOWITZ et I.A. STEGUN  
(U.S. Dept. of Commerce, Natl. Bur. Std. Washington, D.C., 1964), p. 923
- R.M. HERMAN, J. Chem. Phys. 44, 1346 (1966).
- J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRD, *Molecular theory of Gases and  
Liquids*, (Wiley, New York, 1967).
- E. ISHIGURO, T. ARAI, M. MIZUSHIMA et M. KOTANI, Proc. Phys. Soc., London, Sect.  
A65, 178 (1952).
- M. JEAN-LOUIS et D. ROBERT, *Molecular Spectroscopy of dense Phase* (Elsevier  
Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976, p. 571).
- A.C. KOLB et H. GRIEM, Phys. Rev. 111, 514 (1958).
- R.L. LEGAN, J.A. ROBERTS, E.A. RINEHART et C.C. LIN, J. Chem. Phys. 43, 4337 (1965).
- A. LIGHMAN et A. BEN-REUVEN, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer 12, 449 (1972).
- J.S. MARGOLIS, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer 15, 637 (1975) ; *ibid.* 16, 405 (1976).
- A.D. MAY, G. VARGHESE, J.C. STRYLAND et H.L. WELSH, Can. J. Phys. 42, 1058 (1964).
- J.S. MURPHY et J.E. BOGGS, J. Chem. Phys. 50, 3320 (1969).
- M. OOBATAKE et T. OOI, Prog. Theor. Phys. 48, 2132 (1972).
- T. OKA, J. Chem. Phys. 49, 3135 (1968).
- A.R. FABRIS et T. OKA, J. Chem. Phys. 56, 3168 (1972).
- D. ROBERT, C. GIRARDET et L. GALATRY, J. Chem. Phys. 51, 2192 (1969).
- D. ROBERT, M. GIRAUD et L. GALATRY, J. Chem. Phys. 51, 2192 (1969).

- P.W. ROZENKRANZ, I.E.E.E. Trans. on Antennas and Propag. 23, 498 (1975).
- D.E. STOGRYN et A.P. STOGRYN, Mol. Phys. 11, 371 (1966).
- G.D.T. TEJWANI, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer 12, 123 (1972).
- R.A. TOTH, R.H. HUNT et E.K. PLYLER, J. Mol. Spectrosc. 23, 74 (1969) ;  
ibid. 35, 110 (1970).
- M. TREFLER et H.P. GUSH, Phys. Rev. Lett. 20, 703 (1968).
- C.J. TSAO et B. CURNUTTE, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer 2, 41 (1962).
- P. VARANASI et G.D.T. TEJWANI, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer, 11, 225 (1971).
- P. VARANASI et S. SARANGI, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer 14, 845 (1974).
- P. VARANASI, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer 12, 1283 (1972).
- T. WITKOWICZ, Master Thesis Université de Toronto, Avril 1975.
- G. YAMAMOTO et T. AOKI, J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer 12, 227 (1972).



## CONCLUSION



Dans ce travail, nous avons essentiellement cherché à calculer la forme des bandes d'absorption Infrarouge et de diffusion Raman en étudiant plus particulièrement le rôle de la rotation interne des molécules dans les mécanismes d'élargissement, celui de l'anisotropie des forces à court rayon d'action, et enfin l'influence des effets de non-additivité lors du recouvrement des raies adjacentes.

L'étude de l'élargissement des raies de rotation et d'inversion de la molécule  $\text{NH}_3$  perturbée par des atomes et par des molécules non polaires a permis de mettre en évidence l'existence de transitions induites  $\Delta k = \pm 3$ , dues au potentiel de dispersion en  $R^{-7}$ . Ces transitions induites sont totalement responsables de l'élargissement des raies de rotation pure ( $k=0$ ) et de celui des raies d'inversion (ou de rotation-inversion) lorsque  $j$  est différent de  $k$  et  $(j-k)$  est grand, dans les collisions  $\text{NH}_3$ -atomes. Ce type de transitions joue également un rôle pour les couples  $\text{NH}_3\text{-H}_2$ , aux valeurs élevées de  $j$  en rotation pure et lorsque  $(j-k)$  est grand en inversion. L'énergie mise en jeu par ce mécanisme, inhabituel en spectroscopie, ne dépend pas de  $j$  et en conséquence, les largeurs de raies calculées ont une valeur pratiquement constante. Une étude expérimentale très récente des collisions  $\text{NH}_3\text{-H}_2$  corrobore parfaitement nos calculs.

On a proposé une nouvelle forme de potentiel pour décrire les forces de dispersion et les forces répulsives qui régissent les collisions en phase gazeuse. Ce potentiel dit "atome-atome" a été appliqué avec succès au calcul de l'élargissement des raies de vibration-rotation de CO autoperturbé et perturbé par  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  et NO. Dans tous les cas où ce potentiel intervient de façon prédominante, sa partie répulsive est essentiellement responsable de l'élargissement.

Enfin, nous avons calculé le profil de la branche Q Raman isotrope du gaz pur HD dans une gamme de densités telle que les recouvrements entre les raies soient importants au point de donner naissance au phénomène connu sous le nom de "rétrécissement dynamique". La formulation théorique que nous avons pro-

posée est basée sur l'hypothèse de modulation rapide et permet de rendre compte, en outre, des collisions à courte distance. Les degrés de liberté de vibration sont également inclus dans le formalisme. L'accord entre la théorie et l'expérience est excellent, à la température ordinaire et à la température de 85°K dans toute la gamme de densités pour lesquelles les approximations introduites ont un sens physique.

Nous citerons enfin quelques extensions immédiates de ce travail. Le modèle de trajectoire que nous avons proposé sera introduit dans l'étude des collisions  $\text{NH}_3\text{-He}$  et aussi  $\text{NH}_3\text{-H}_2$  en rotation pure pour les valeurs élevées de  $j$ . Ce même modèle permettra de mieux décrire les largeurs de raies de certaines molécules (telle que CO) à basse température (où l'énergie potentielle devient très supérieure à l'énergie cinétique). La bonne connaissance des mécanismes de transitions induites dans les collisions avec  $\text{NH}_3$  nous permettra de reprendre les travaux d'OKA qui, par des expériences en double résonance, a mis en évidence le rôle des transitions  $\Delta k = \pm 3$ . Le spectre de rotation-inversion de la molécule d'ammoniac est un cas typique pour l'étude des recouvrements entre les raies adjacentes. Nous nous proposons, dans un premier temps, d'étudier la raie  $j_1 = 1 \rightarrow 2$  qui ne comporte que trois composantes. Nous montrerons, dans ce cas, la nécessité d'avoir introduit dans le formalisme l'hypothèse de modulation rapide. Enfin, nous chercherons à mettre en évidence une situation physique où, lorsque les raies se recouvrent, les effets orientationnels seraient inférieurs aux effets vibrationnels de sorte que le rétrécissement dynamique n'aurait pas lieu. Une telle situation pourrait être, par exemple, celle de HD perturbé par un atome, dans le premier harmonique de vibration. Il semble toutefois que les techniques actuelles permettent difficilement d'atteindre les harmoniques.

A P P E N D I C E S



APPENDICE A1

Conséquences de l'isotropie de l'opérateur  $\langle \hat{U}^{-1}(t) \rangle_B$

Le système d'équations (I.2.30) s'écrit explicitement :

$$I(\omega) \propto \text{Re} \sum_{\substack{v_i, j_i, j_i' \\ v_f, j_f, j_f'}} \rho_{v_i j_i} \sum_{\substack{m_i, m_i' \\ m_f, m_f'}} (v_i j_i m_i | \Theta | v_f j_f m_f) (v_f j_f m_f' | \Theta | v_i j_i m_i')$$

$$((v_f j_f m_f v_i j_i m_i | \langle \hat{U}^{-1}(\omega - \omega_{j_f j_i'}) \rangle_B | v_f j_f m_f' v_i j_i m_i'))$$

$$\sum_{\substack{j_f'', m_f'' \\ j_i'', m_i''}} F(\omega) v_f j_f'' m_f'' v_i j_i'' m_i'' ((v_f j_f'' m_f'' v_i j_i'' m_i'' | G(\omega) | v_f j_f' m_f' v_i j_i' m_i')) =$$

(A1.1)

$$\sum_{j_i, m_i} \rho_{v_i j_i} (v_i j_i m_i | \Theta | v_f j_f m_f) \delta_{j_i j_i'} \delta_{m_i m_i'} \delta_{j_f j_f'} \delta_{m_f m_f'}$$

$$((v_f j_f'' m_f'' v_i j_i'' m_i'' | G(\omega) | v_f j_f' m_f' v_i j_i' m_i')) = i (\omega - \omega_{j_f j_i'}) \delta_{j_f j_f'} \delta_{m_f m_f'} \delta_{j_i j_i'} \delta_{m_i m_i''}$$

$$-((v_f j_f'' m_f'' v_i j_i'' m_i'' | \langle \hat{R} \rangle_B | v_f j_f' m_f' v_i j_i' m_i'))$$

En utilisant l'algèbre des rotations étendue à l'espace de Liouville, on montre que les vecteurs de cet espace définis par (cf. ROBERT (1975)) :

$$|j_f' j_i' j_i' m_i') = \sum_{m_f' m_i'} (-1)^{m_i'} C(j_f' j_i' j_i'; m_f' - m_i' m_i') |j_f' m_f' j_i' m_i') \quad (A1.2)$$

se transforment par une rotation  $\hat{R}$  de la même façon que les vecteurs de l'espace de Hilbert par une rotation  $R$ , soit :

$$R |j m\rangle = \sum_{m'} D_{m',m}^j(\alpha,\beta,\gamma) |j m'\rangle \quad (A1.3)$$

et

$$\hat{R} |j_f j_i j' m'\rangle = \sum_{m''} D_{m'',m'}^{j'} |j_f j_i j' m''\rangle \quad (A1.4)$$

Il est alors possible d'exprimer les éléments de matrice de  $\langle \hat{U}^{-1}(t) \rangle_B$  dans cette base en utilisant la propriété d'invariance de cet opérateur par rotation (due à l'isotropie des interactions pour le milieu considéré en l'absence de champ extérieur), et les relations d'orthogonalité des coefficients de CLEBSCH-GORDAN (cf. ROSE (1967)).

Le système d'équations (A1.1) s'écrit donc dans ces nouveaux états :

$$\begin{aligned} I(\omega) \propto \text{Re} \sum_{\substack{v_i, j_i, j_i' \\ v_f, j_f, j_f'}} \rho_{v_i j_i} \cdot \sqrt{(2j_f+1)(2j_f'+1)} \times \\ (v_i j_i || \Theta_j || v_f j_f) (v_f j_f' || \Theta_j || v_i j_i') ((v_f j_f v_i j_i j | \langle \hat{U}^{-1}(\omega - \omega_{j_f j_i'}) \rangle_B | v_f j_f' v_i j_i' j)) \\ \sum_{j_f'' j_i''} F(\omega) v_f j_f'' v_i j_i'' ((v_f j_f'' v_i j_i'' j | G(\omega) | v_f j_f' v_i j_i' j)) = \rho_i (v_f j_f' || \Theta_j || v_i j_i') \\ ((v_f j_f'' v_i j_i'' j | G(\omega) | v_f j_f' v_i j_i' j)) = i(\omega - \omega_{j_f j_i'}) \delta_{j_f j_f''} \delta_{j_i j_i''} - ((v_f j_f'' v_i j_i'' j | \langle \hat{R} \rangle_B | v_f j_f' v_i j_i' j)) \end{aligned} \quad (A1.5)$$

# APPENDICE A2

Calcul des éléments de matrice  $((v_f j_f'' v_i j_i'' j | \hat{R}_B | v_f j_f' v_i j_i' j))$

En effectuant une nouvelle rotation  $\hat{R}$  des vecteurs de l'espace de Liouville, on obtient :

$$((v_f j_f'' v_i j_i'' j | \hat{R}_B | v_f j_f' v_i j_i' j)) =$$

$$\frac{1}{2j+1} \sum_{\substack{m_i' m_f' \\ m_i'' m_f'' \\ m}} (-1)^{m_i' + m_i''} C(j_f' j_i' j ; m_f' - m_i' m) C(j_f'' j_i'' j ; m_f'' - m_i'' m)$$

$$((v_f j_f'' m_f'' v_i j_i'' m_i'' | \hat{R}_B | v_f j_f' m_f' v_i j_i' m_i')) \quad (A2.1)$$

Or, on rappelle que :

$$((ab | \hat{A} | cd)) = (a | A | c) \delta_{db} - (d | A | b) \delta_{ac} \quad (A2.2)$$

En utilisant, d'autre part, le développement de  $\hat{R}_B$  au second ordre par rapport à l'interaction, (cf. éq. (I.2.24)), on a alors :

$$((v_f j_f'' v_i j_i'' j | \hat{R}_B | v_f j_f' v_i j_i' j)) =$$

$$\frac{1}{2j+1} \sum_{\substack{m_i' m_f' \\ m_i'' m_f'' \\ m}} (-1)^{m_i' + m_i''} C(j_f' j_i' j ; m_f' - m_i' m) C(j_f'' j_i'' j ; m_f'' - m_i'' m)$$

$$\{ i \hbar^{-1} [(v_f j_f'' m_f'' | \langle V \rangle_B | v_f j_f' m_f') \delta_{j_i' j_i''} \delta_{m_i' m_i''}$$

$$- (v_i j_i' m_i' | \langle V \rangle_B | v_i j_i'' m_i'') \delta_{j_f' j_f''} \delta_{m_f' m_f''}] - \hbar^{-2} \int_0^\infty d\tau \sum_{\substack{j_f'' m_f'' \\ j_i'' m_i''}} e^{i(\omega_{f'' i''} - \omega_{f' i'}) \tau}$$

$$\begin{aligned}
 & \left\{ (v_{fj_f m_f} | <V(0) | v_{fj_f m_f}) (v_{fj_f m_f} | V(\tau) >_B | v_{fj_f m_f}) \delta_{j_i j_i} \delta_{j_i j_i} \delta_{m_i m_i} \delta_{m_i m_i} \right. \\
 & + (v_{ij_i m_i} | <V(0) | v_{ij_i m_i}) (v_{ij_i m_i} | V(\tau) >_B | v_{ij_i m_i}) \delta_{j_f j_f} \delta_{j_f j_f} \delta_{m_f m_f} \delta_{m_f m_f} \\
 & - (v_{fj_f m_f} | <V(0) | v_{fj_f m_f}) (v_{ij_i m_i} | V(\tau) >_B | v_{ij_i m_i}) \delta_{j_i j_i} \delta_{j_f j_f} \delta_{m_i m_i} \delta_{m_f m_f} \\
 & \left. - (v_{ij_i m_i} | <V(0) | v_{ij_i m_i}) (v_{fj_f m_f} | V(\tau) >_B | v_{fj_f m_f}) \delta_{j_f j_f} \delta_{j_i j_i} \delta_{m_f m_f} \delta_{m_i m_i} \right\}
 \end{aligned} \quad (A2.3)$$

Les propriétés d'orthogonalité des coefficients de CLEBSCH-GORDAN conduisent alors à l'équation (I.3.6).

En développant ensuite l'énergie potentielle d'interaction selon la relation (I.3.7), et en utilisant l'expression :

$$\begin{aligned}
 (v_{fj_f m_f} v_{2j_2 m_2} | k_1 \lambda_1, k_2 \lambda_2 | v_{fj_f m_f} v_{2j_2 m_2}) &= (v_f v_2 | c_{\lambda_1 \lambda_2}^{k_1 k_2} [R(\tau)] | v_f v_2) \\
 &= \sqrt{\frac{(2j_f+1)(2k_1+1)(2j_2+1)(2k_2+1)}{16\pi^2 (2j_f+1)(2j_2+1)}}
 \end{aligned} \quad (A2.4)$$

$$c(j_f k_1 j_f ; 0 0 0) c(j_f k_1 j_f ; m_f \lambda_1 m_f) c(j_2 k_2 j_2 ; 0 0 0) c(j_2 k_2 j_2 ; m_2 \lambda_2 m_2),$$

on obtient l'équation (I.3.8) dans laquelle on a effectué toutes les sommations sur les nombres quantiques m.

# APPENDICE A3

$$\text{Calcul de l'intégrale } A(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt_0 \int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{i\omega_1 t'} e^{-i\omega_2 t''} f(|t'-t_0|) f(|t''-t_0|)$$

La fonction  $f(|t|)$  est supposée normalisée :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt f(|t|) = 1 \quad (\text{A3.1})$$

La fonction de corrélation de l'interaction est définie par :

$$\psi(|t' - t''|) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt_0 f(|t' - t_0|) f(|t'' - t_0|) \quad (\text{A3.2})$$

En effectuant les changements de variables  $t_1 = t' - t_0$  et  $t_2 = t'' - t_0$ , on a :

$$A(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt_0 e^{i(\omega_1 - \omega_2)t_0} I(\omega_1, t, t_0) I(-\omega_2, t, t_0) \quad (\text{A3.3})$$

où :

$$I(\omega, t, t_0) = \int_{-t_0}^{t-t_0} dt' e^{i\omega t'} f(|t'|) \quad (\text{A3.4})$$

## 1 - Approximation d'impact

$f(|t|)$  ne prend de valeurs appréciables que pour  $|t| < t_c$ . On décompose alors l'intervalle d'intégration sur  $t_0$  comme suit :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt_0 = \underbrace{\int_{-\infty}^{-t_c}}_{(1)} + \underbrace{\int_{-t_c}^{t_c}}_{(2)} + \underbrace{\int_{t_c}^{t-t_c}}_{(3)} + \underbrace{\int_{t-t_c}^{t+t_c}}_{(4)} + \underbrace{\int_{t+t_c}^{+\infty}}_{(5)} \quad (\text{cf. Fig. AA1})$$

- sur (1), la fonction  $f(t')$  est nulle

- sur (2), le choc n'est pas complet, on négligera donc cette contribution.

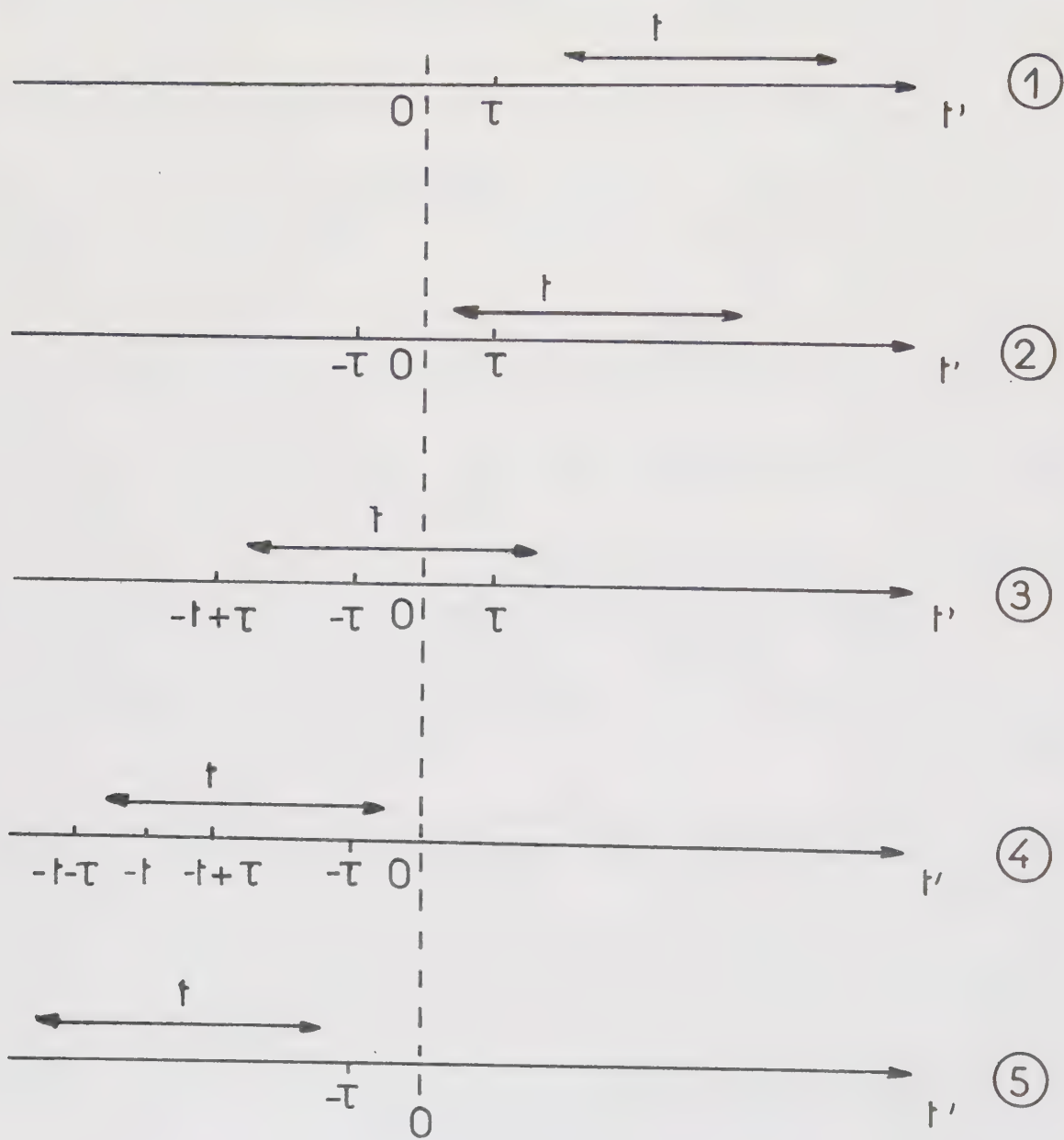


Fig. AA1

- sur ③, le choc est toujours complet. On peut donc écrire:

$$I(\omega, t, t_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' e^{i\omega t'} f(|t'|) = \tilde{f}(\omega)$$

- sur ④, le choc n'est pas complet, on négligera donc cette contribution.

- sur ⑤, la fonction  $f(t')$  est nulle.

En conséquence, l'intervalle de temps ③ est le seul qui ait lieu d'être pris en compte et on a :

$$A(t) = \int_{t_c}^{t-t_c} dt_0 e^{i(\omega_1 - \omega_2)t_0} \tilde{f}(\omega_1) \tilde{f}(-\omega_2) \quad (A3.5)$$

$$A(t) = \frac{e^{i(\omega_1 - \omega_2)(t-t_c)} - e^{i(\omega_1 - \omega_2)t_c}}{i(\omega_1 - \omega_2)} \tilde{f}(\omega_1) \tilde{f}(-\omega_2) \quad (A3.6)$$

En outre, on a supposé  $t_c \ll t$  et  $t_c \ll \frac{1}{|\omega_1 - \omega_2|}$ , ce qui entraîne :

$$A(t) = \frac{e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} - 1}{i(\omega_1 - \omega_2)} \tilde{f}(\omega_1) \tilde{f}(-\omega_2) \quad (A3.7)$$

## 2 - Approximation de modulation rapide

$$A(t) = A_1(t) + A_2(t) \quad (A3.8)$$

$$\text{avec } A_1(t) = \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_1 t'} e^{-i\omega_2 t''} \psi(|t' - t''|) \quad (A3.9)$$

$$\text{et } A_2(t) = \int_0^t dt' \int_{t'}^t dt'' e^{+i\omega_1 t'} e^{-i\omega_2 t''} \psi(|t' - t''|)$$

$$= \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{-i\omega_2 t'} e^{i\omega_1 t''} \psi(|t'-t''|) \quad (A3.10)$$

Autrement dit,  $A_2(t)$  s'obtient à partir de  $A_1(t)$  en changeant  $\omega_1$  en  $-\omega_2$  et vice-versa.

Par ailleurs :

$$\frac{d A_1(t)}{dt} = \int_0^t dt'' e^{i\omega_1 t''} e^{-i\omega_2 t''} \psi(|t-t''|) \quad (A3.11)$$

En effectuant le changement de variables  $t' = t-t''$ , il vient :

$$\frac{d A_1(t)}{dt} = e^{i(\omega_1-\omega_2)t} \int_0^t dt' e^{i\omega_2 t'} \psi(t') \quad (A3.12)$$

Or, d'après sa définition,  $\psi(t')$  ne prend de valeurs que pour  $t' < t_c$ . Comme en outre  $t_c < t$ , on peut étendre la borne supérieure de l'intégrale à l'infini

$$\begin{aligned} \frac{d A_1(t)}{dt} &= e^{i(\omega_1-\omega_2)t} \int_0^\infty dt' e^{i\omega_2 t'} \psi(t') \\ &= e^{i(\omega_1-\omega_2)t} \tilde{\psi}(\omega_2) \end{aligned} \quad (A3.13)$$

d'où :

$$A(t) = \frac{e^{i(\omega_1-\omega_2)t}}{i(\omega_1-\omega_2)} \left[ \tilde{\psi}(-\omega_1) + \tilde{\psi}(\omega_2) \right] \quad (A3.14)$$

### Comparaison sur un modèle d'interaction

Choisissons un modèle réaliste de la forme exponentielle :

$f(|t|) = \frac{1}{2t_c} e^{-\frac{|t|}{t_c}}$ . Nous allons effectuer le calcul exact de  $A(t)$  par les deux méthodes :

$$A(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt_0 e^{i(\omega_1-\omega_2)t_0} I(\omega_1, t, t_0) I(-\omega_2, t, t_0) \quad (A3.15)$$

Première méthode

On décompose l'intervalle d'intégration sur  $t_0$  selon :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt_0 = \underbrace{\left( \int_{-\infty}^0 \right)}_{(1)} + \underbrace{\left( \int_0^t \right)}_{(2)} + \underbrace{\left( \int_t^{\infty} \right)}_{(3)} dt_0$$

Alors :

$$I_1(\omega, t, t_0) = I(\omega, t, t_0) \text{ pour } t_0 < 0$$

$$I_1(\omega, t, t_0) = \frac{1}{2} e^{-(i\omega - \frac{1}{t_c})t_0} \frac{1 - e^{(i\omega - \frac{1}{t_c})t}}{1 - i\omega t_c} \quad (A3.16)$$

$$I_2(\omega, t, t_0) = I(\omega, t, t_0) \text{ pour } 0 < t_0 < t$$

$$I_2(\omega, t, t_0) = \frac{1}{2 t_c} \left[ \frac{1 - e^{-(i\omega + \frac{1}{t_c})t_0}}{i\omega + \frac{1}{t_c}} + \frac{e^{(i\omega - \frac{1}{t_c})(t-t_0)} - 1}{i\omega - \frac{1}{t_c}} \right]$$

$$\approx f(\omega) - \frac{1}{2} e^{-i\omega t_0} \left[ \frac{e^{-\frac{t_0}{t_c}}}{1 + i\omega t_c} + \frac{e^{(i\omega - \frac{1}{t_c})(t + \frac{t_0}{t_c})} - 1}{1 - i\omega t_c} \right] \quad (A3.17)$$

$$I_3(\omega, t, t_0) = I(\omega, t, t_0) \text{ pour } t_0 > t$$

$$I_3(\omega, t, t_0) = \frac{1}{2} e^{-(i\omega + \frac{1}{t_c})t_0} \frac{e^{(i\omega + \frac{1}{t_c})t} - 1}{1 + i\omega t_c} \quad (A3.18)$$

soit, finalement :

$$A(t) = \frac{e^{i(\omega_1 - \omega_2)t}}{i(\omega_1 - \omega_2)} - \frac{1}{2} \tilde{f}(\omega_1) \tilde{f}(-\omega_2)$$

$$+ \frac{t_c}{8} \left\{ \frac{1 - e^{(i\omega_1 - \frac{1}{t_c})t}}{1 - i\omega_1 t_c} - \frac{1 - e^{-(i\omega_2 + \frac{1}{t_c})t}}{1 + i\omega_2 t_c} \right\}$$

$$\begin{aligned}
 & - 4 \tilde{f}(\omega_1) \left[ \frac{1 - e^{\frac{(i\omega_1 - \frac{1}{t_c})t}{t_c}}}{(1 - i\omega_1 t_c)(1 - i\omega_2 t_c)} + \frac{e^{\frac{i(\omega_1 - \omega_2)t}{t_c}} - e^{\frac{-(i\omega_2 + \frac{1}{t_c})t}{t_c}}}{(1 + i\omega_1 t_c)(1 + i\omega_2 t_c)} \right] \\
 & - 4 \tilde{f}(\omega_2) \left[ \frac{1 - e^{\frac{-(i\omega_2 + \frac{1}{t_c})t}{t_c}}}{(1 + i\omega_1 t_c)(1 + i\omega_2 t_c)} + \frac{e^{\frac{i(\omega_1 - \omega_2)t}{t_c}} - e^{\frac{(i\omega_1 - \frac{1}{t_c})t}{t_c}}}{(1 - i\omega_1 t_c)(1 - i\omega_2 t_c)} \right] \\
 & + \frac{1 - e^{-\frac{2t}{t_c}}}{(1 + i\omega_1 t_c)(1 - i\omega_2 t_c)} + \frac{2t}{t_c} \frac{e^{\frac{-(i\omega_2 + \frac{1}{t_c})t}{t_c}}}{(1 + i\omega_1 t_c)(1 + i\omega_2 t_c)} \\
 & + \frac{2t}{t_c} \frac{e^{\frac{(i\omega_1 - \frac{1}{t_c})t}{t_c}}}{(1 - i\omega_1 t_c)(1 - i\omega_2 t_c)} + \frac{e^{\frac{i(\omega_1 - \omega_2)t}{t_c}} - e^{\frac{i(\omega_1 - \omega_2)t}{t_c} - \frac{2t}{t_c}}}{(1 - i\omega_1 t_c)(1 + i\omega_2 t_c)} \\
 & + \frac{e^{\frac{i\omega_1 t}{t_c}} - e^{-\frac{t}{t_c}}}{1 + i\omega_1 t_c} \frac{e^{\frac{-i\omega_2 t}{t_c}} - e^{-\frac{t}{t_c}}}{1 - i\omega_2 t_c} \} \quad (A3.19)
 \end{aligned}$$

En prenant la limite  $t \gg t_c$ , il vient :

$$\begin{aligned}
 A(t) &= \frac{e^{\frac{i(\omega_1 - \omega_2)t}{t_c}} - 1}{i(\omega_1 - \omega_2)} \tilde{f}(\omega_1) \tilde{f}(-\omega_2) \\
 &+ \frac{t_c}{8} \int_0^{\frac{i(\omega_1 - \omega_2)t}{t_c}} e^{\frac{i(\omega_1 - \omega_2)t}{t_c}} \left\{ \frac{1}{(1 - i\omega_1 t_c)(1 + i\omega_2 t_c)} + \frac{1}{(1 + i\omega_1 t_c)(1 - i\omega_2 t_c)} \right. \\
 &- 4 \frac{\tilde{f}(\omega_1)}{(1 + i\omega_1 t_c)(1 + i\omega_2 t_c)} - 4 \frac{\tilde{f}(-\omega_2)}{(1 - i\omega_1 t_c)(1 - i\omega_2 t_c)} \} \\
 &+ \left\{ \frac{1}{(1 + i\omega_1 t_c)(1 - i\omega_2 t_c)} + \frac{1}{(1 - i\omega_1 t_c)(1 + i\omega_2 t_c)} \right. \\
 &- 4 \frac{\tilde{f}(\omega_1)}{(1 - i\omega_1 t_c)(1 - i\omega_2 t_c)} - 4 \frac{\tilde{f}(-\omega_2)}{(1 + i\omega_1 t_c)(1 + i\omega_2 t_c)} \} \Big] \quad (A3.20)
 \end{aligned}$$

Deuxième méthode

Pour  $t' > t''$ , on a :

$$\psi(t' - t'') = \frac{1}{4 t_c} \left(1 + \frac{t' - t''}{t_c}\right) e^{-\frac{(t' - t'')}{t_c}} \quad (A3.21)$$

Il vient alors :

$$\frac{d A_1(t)}{dt} = e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} \int_0^t dt' e^{i\omega_2 t'} \frac{1}{4 t_c} \left(1 + \frac{t'}{t_c}\right) e^{-\frac{t'}{t_c}} \quad (A3.22)$$

soit :

$$\begin{aligned} A_1(t) &= \frac{e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} - 1}{i(\omega_1 - \omega_2)} \tilde{\psi}(-\omega_2) \\ &+ t_c \frac{e^{(i\omega_1 - \frac{1}{t_c})t} - 1}{1 - i\omega_1 t_c} \left[ \tilde{\psi}(\omega_2) - \frac{1}{(1 - i\omega_1 t_c)(1 - i\omega_2 t_c)} \right] \\ &- t \frac{e^{(i\omega_1 - \frac{1}{t_c})t}}{(1 - i\omega_1 t_c)(1 - i\omega_2 t_c)} \end{aligned} \quad (A3.23)$$

et  $A_2(t)$  s'obtient en changeant  $\omega_1$  en  $-\omega_2$  et  $\omega_2$  en  $-\omega_1$ .

A la limite où  $t \gg t_c$ , on a enfin :

$$\begin{aligned} A(t) &= \frac{e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} - 1}{i(\omega_1 - \omega_2)} \tilde{\psi}(-\omega_1) + \tilde{\psi}(\omega_2) ; \\ &- t_c \left\{ \frac{1}{1 + i\omega_2 t_c} \left[ \tilde{\psi}(-\omega_1) - \frac{1}{(1 + i\omega_1 t_c)(1 + i\omega_2 t_c)} \right] \right. \\ &\left. + \frac{1}{1 - i\omega_1 t_c} \left[ \tilde{\psi}(\omega_2) - \frac{1}{(1 - i\omega_1 t_c)(1 - i\omega_2 t_c)} \right] \right\} \end{aligned} \quad (A3.24)$$

# APPENDICE C1

## *Les niveaux d'énergie de l'ammoniac*

WRIGHT (1933) a donné pour expression de l'énergie des niveaux de rotation-inversion de  $\text{NH}_3$  la forme élaborée suivante :

$$\begin{aligned} F(J,K) = & B_0 J(J+1) + (C_0 - B_0) K^2 - D_0^J J^2 (J+1)^2 \\ & - D_0^{JK} J(J+1) K^2 - D_0^K K^4 + F J^3 (J+1)^3 \\ & + G J^2 (J+1)^2 K^2 + H J (J+1) K^4 \\ & \pm \frac{1}{2} E_{\text{inv}} (J,K). \end{aligned} \tag{C1.1}$$

avec, exprimés en  $\text{cm}^{-1}$  :

|                                   |                              |
|-----------------------------------|------------------------------|
| $B_0 = 9.94378$                   | $D_0^K = 2.3 \cdot 10^{-33}$ |
| $C_0 = 6.30$                      | $F = 2.38 \cdot 10^{-7}$     |
| $D_0^J = 8.407 \cdot 10^{-4}$     | $G = -8.78 \cdot 10^{-7}$    |
| $D_0^{JK} = -1.564 \cdot 10^{-3}$ | $H = 1.05 \cdot 10^{-6}$     |

Le dernier terme de l'équation (1) est responsable du dédoublement de chaque niveau de rotation, dû à l'"inversion" de la molécule. Les signes + et - se rapportent respectivement au niveau supérieur et au niveau inférieur du doublet. On peut montrer (cf. HERZBERG (1961)) qu'au niveau d'énergie le plus bas d'un doublet est toujours associée une fonction d'onde symétrique dans une inversion par rapport à l'origine. En conséquence, en combinant les propriétés de symétrie des fonctions d'onde rotationnelles et vibrationnelles (ici la vibration est l'inversion de  $\text{NH}_3$ ), on obtient la symétrie de la fonction d'onde résultante : pour les valeurs paires de K, la fonction d'onde du

niveau le plus bas est symétrique ( $\epsilon = + 1$ ), tandis que celle du niveau le plus haut est antisymétrique ( $\epsilon = - 1$ ). Pour les valeurs impaires de K, les symétries sont opposées. En outre, pour K = 0 et J pair, seuls les niveaux antisymétriques existent et pour K = 0 et J impair, seuls les niveaux symétriques existent. (voir tableau ci-contre).

Plusieurs expressions de l'énergie d'inversion  $E_{inv}(J,K)$  ont été proposées. Nous avons retenu, pour effectuer les calculs numériques, l'expression suivante (TOWNES et SCHAWLOW (1955)) :

$$\begin{aligned} E_{inv}(J,K) \text{ (en cm}^{-1}\text{)} = & 0.39645 - 2.52 \cdot 10^{-3} J (J+1) \\ & + 3.51 \cdot 10^{-3} K^2 - 2.5 \cdot 10^{-5} J (J+1) K^2 \\ & + 0.9 \cdot 10^{-5} J^2 (J+1)^2 + 1.76 \cdot 10^{-5} K^4. \end{aligned} \quad (C1.2)$$



# APPENDICE C2

*Expression du potentiel intermoléculaire pour la  
molécule NH<sub>3</sub>. Contributions à la fonction d'interruption.*

## I - Termes du potentiel intermoléculaire

### *Termes électrostatiques*

$$V_{\mu_1\theta_2} = \frac{3}{2} \frac{\mu_1\theta_2}{R^4} \{ \cos \theta_1 (3 \cos^2 \theta_2 - 1) + 2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \cos \phi \}$$

$$V_{\theta_1\theta_2} = \frac{3}{4} \frac{\theta_1\theta_2}{R^5} \{ 1 - 5 \cos^2 \theta_1 - 5 \cos^2 \theta_2 + 17 \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 + 2 \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \cos^2 \phi + 16 \sin \theta_1 \cos \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \cos \phi \}$$

### *Termes d'induction*

$$V_{\mu_1\alpha_2\mu_1} = - \frac{1}{2} \frac{\alpha_2\mu_1^2}{R^6} (3 \cos^2 \theta_1 + 1)$$

$$V_{\mu_1\alpha_2\theta_1} = - 6 \frac{\mu_1\alpha_2\theta_1}{R^7} \cos^3 \theta_1$$

### *Termes de dispersion*

$$V_{\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2} = - \frac{3}{2} \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \frac{\alpha_1\alpha_2}{R^6} (1 - \frac{1}{2} \gamma_1 - \frac{1}{2} \gamma_2 + \frac{3}{2} \gamma_1 \cos^2 \theta_1 + \frac{3}{2} \gamma_2 \cos^2 \theta_2)$$

$$V_{\alpha_2 A_{1//}} = - 3 \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \frac{\alpha_2 A_{1//}}{R^7} \cos^3 \theta_1$$

$$V_{\alpha_2 A_{1\perp}} = - 2 \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \frac{\alpha_2 A_{1\perp}}{R^7} (3 \cos \theta_1 - 2 \cos^3 \theta_1)$$

$$V_{\alpha_2 A'_1} = 2 \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \frac{\alpha_2 A'_1}{R^7} \sin^3 \theta_1 \cos 3 \psi$$

## II - Contributions à la fonction d'interruption $S_2(b)$

### *Contributions électrostatiques*

$${}^{10,20}_{S_2(b)} \mu_1^{\ominus 2} \mu_2^{\ominus 1} = \frac{16}{45} \left[ \frac{\mu_1^{\ominus 2}}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^6} P_2'(k)$$

$${}^{20,20}_{S_2(b)} \theta_1^{\ominus 2} \theta_2^{\ominus 1} = \frac{16}{25} \left[ \frac{\theta_1^{\ominus 2}}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^8} P_{3D}'(k)$$

### *Contributions d'induction*

$${}^{20,00}_{S_2(b)} \mu_1^{\alpha 2} \mu_2^{\alpha 1} = \frac{21 \pi^2}{2560} \left[ \frac{\alpha_2^{\mu 1}}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{10}} M_{1D}'(k)$$

$${}^{10,00}_{S_2(b)} \mu_1^{\alpha 2} \theta_2^{\alpha 1} = \frac{27 \pi^2}{128} \left[ \frac{\mu_1^{\alpha 2} \theta_2^{\alpha 1}}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{12}} M_3'(k)$$

$${}^{30,00}_{S_2(b)} \mu_1^{\alpha 2} \theta_2^{\alpha 1} = \frac{153 \pi^2}{7168} \left[ \frac{\mu_1^{\alpha 2} \theta_2^{\alpha 1}}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{12}} M_4'(k)$$

### *Contributions de dispersion*

$${}^{20,00}_{S_2(b)} \alpha_1^{\gamma 1} \alpha_2^{\gamma 2} = \frac{189 \pi^2}{10240} \left[ \frac{U_1 U_2}{(U_1 + U_2)} \frac{\gamma_1^{\alpha 1} \alpha_2^{\gamma 2}}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{10}} M_{1D}'(k)$$

$${}^{10,00}_{S_2(b)} \alpha_2^A A_{1//} = \frac{27 \pi^2}{512} \left[ \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \frac{\alpha_2^A A_{1//}}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{12}} M_3'(k)$$

$${}^{10,00}_{S_2(b)} \alpha_2^A A_{1\downarrow} = \frac{27 \pi^2}{128} \left[ \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \frac{\alpha_2^A A_{1\downarrow}}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{12}} M_3'(k)$$

$${}^{30,00}_{S_2(b)} \alpha_2^A A_{1//} = \frac{153 \pi^2}{28672} \left[ \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \frac{\alpha_2^A A_{1//}}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{12}} M_4'(k)$$

$${}^{30,00}_{S_2(b)} \alpha_2^A A_{1\downarrow} = \frac{17 \pi^2}{1792} \left[ \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \frac{\alpha_2^A A_{1\downarrow}}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{12}} M_4'(k)$$

$$33,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_1'}^{\alpha_2 A_1'} = \frac{4285\pi^2}{7168} \left[ \frac{U_1 U_2}{U_1+U_2} \frac{\alpha_2 A_1'}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{12}} L_7^3(k)$$

$$3-3,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_1'}^{\alpha_2 A_1'} = \frac{4285\pi^2}{7168} \left[ \frac{U_1 U_2}{U_1+U_2} \frac{\alpha_2 A_1'}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{12}} L_7^{-3}(k)$$

*Contributions croisées*

$$20,00 S_2(b)_{\alpha_1 \gamma_1 \alpha_2 \gamma_2}^{\mu_1 \alpha_2 \mu_1} = \frac{63\pi^2}{2560} \frac{\alpha_2^2 \mu_1^2 \alpha_1 \gamma_1}{(\hbar v)^2} \frac{U_1 U_2}{U_1+U_2} \frac{1}{b^{10}} M_{1D}'(k)$$

$$10,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_{1//}}^{\mu_1 \alpha_2 \theta_1} = \frac{27\pi^2}{128} \frac{\mu_1 \alpha_2^2 \theta_1 A_{1//}}{(\hbar v)^2} \frac{U_1 U_2}{U_1+U_2} \frac{1}{b^{12}} M_3'(k)$$

$$10,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_{1\downarrow}}^{\mu_1 \alpha_2 \theta_1} = - \frac{27\pi^2}{64} \frac{\mu_1 \alpha_2^2 \theta_1 A_{1\downarrow}}{(\hbar v)^2} \frac{U_1 U_2}{U_1+U_2} \frac{1}{b^{12}} M_3'(k)$$

$$10,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_{1\downarrow}}^{\alpha_2 A_{1//}} = - \frac{27\pi^2}{128} \frac{\alpha_2^2 A_{1//} A_{1\downarrow}}{(\hbar v)^2} \left[ \frac{U_1 U_2}{U_1+U_2} \right]^2 \frac{1}{b^{12}} M_3'(k)$$

$$30,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_{1//}}^{\mu_1 \alpha_2 \theta_1} = \frac{153\pi^2}{7168} \frac{\mu_1 \alpha_2^2 \theta_1 A_{1//}}{(\hbar v)^2} \frac{U_1 U_2}{U_1+U_2} \frac{1}{b^{12}} M_4'(k)$$

$$30,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_{1\downarrow}}^{\mu_1 \alpha_2 \theta_1} = - \frac{51\pi^2}{1792} \frac{\mu_1 \alpha_2^2 \theta_1 A_{1\downarrow}}{(\hbar v)^2} \frac{U_1 U_2}{U_1+U_2} \frac{1}{b^{12}} M_4'(k)$$

$$30,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_{1\downarrow}}^{\alpha_2 A_{1//}} = - \frac{51\pi^2}{3584} \frac{\alpha_2^2 A_{1//} A_{1\downarrow}}{(\hbar v)^2} \left[ \frac{U_1 U_2}{U_1+U_2} \right]^2 \frac{1}{b^{12}} M_4'(k)$$

*Fonctions P'(k), M'(k) et L(k) \**

$$P_2'(k) = \sum_{j_1', j_2', \epsilon_i'} (1 - \epsilon_i \epsilon_i') C_{j_1'}^{(1)} C_{j_2'}^{(2)} f_2(k) + (i \rightarrow f)$$

$$P_{3D}'(k) = \sum_{j_1', j_2', \epsilon_i'} (1 + \epsilon_i \epsilon_i') C_{j_1'}^{(2)} C_{j_2'}^{(2)} f_3(k) + (i \rightarrow f) + D \sum_{j_2'} C_{j_2'}^{(2)} f_3(k)$$

---

\* Les fonctions f(k), g(k) (sauf g<sub>7</sub>(k)) et le facteur D sont définis dans la référence : ROBERT (1969). Toutefois, les coefficients de CLEBSCH-GORDAN (relatifs à la molécule active) apparaissant dans les fonctions P'(k) et M'(k) s'écrivent dans ce cas :  $C_{j_1'}^{(n)} = |(j_i \ n \ k_i \ 0 | j_1' \ k_i)|^2$

$$M'_{1D}(k) = \sum_{j'_i, \epsilon'_i} (1 + \epsilon_i \epsilon'_i) C_{j'_i}^{(2)} g_1(k) + (i \rightarrow f) + D$$

$$M'_3(k) = \sum_{j'_i, \epsilon'_i} (1 - \epsilon_i \epsilon'_i) C_{j'_i}^{(1)} g_3(k) + (i \rightarrow f)$$

$$M'_4(k) = \sum_{j'_i, \epsilon'_i} (1 - \epsilon_i \epsilon'_i) C_{j'_i}^{(3)} g_4(k) + (i \rightarrow f)$$

$$L^3_7(k) = \sum_{j'_i, \epsilon'_i} (1 + \epsilon_i \epsilon'_i) C_{j'_i}^{(3,3)} g_7(k) + (i \rightarrow f)$$

$$L^{-3}_7(k) = \sum_{j'_i, \epsilon'_i} (1 + \epsilon_i \epsilon'_i) C_{j'_i}^{(3,-3)} g_7(k) + (i \rightarrow f)$$

Les coefficients de CLEBSCH-GORDAN apparaissant dans les expressions  $L^3_7(k)$  et  $L^{-3}_7(k)$  sont les suivants :

$$C_{j'_i}^{(3,3)} = |(j_i \ 3 \ k_i \ -3 | j'_i \ k'_i)|^2$$

$$C_{j'_i}^{(3,-3)} = |(j_i \ 3 \ k_i \ 3 | j'_i \ k'_i)|^2$$

La nouvelle fonction de résonance  $g_7(k)$  a pour expression :

$$g_7(k) = \frac{e^{-2k}}{192825} (10k^8 + 200 k^7 + 2284 k^6 + 15576 k^5 + 67692 k^4 + 192696 k^3 + 353448 k^2 + 385650 k + 192825)$$

APPENDICE C3

*Les largeurs des raies de  $\text{NH}_3$  perturbé par He.*

Le cas de  $\text{NH}_3$  perturbé par He est présenté à part. En effet, comme nous l'avons signalé à maintes reprises, l'hypothèse d'une trajectoire rectiligne décrite à vitesse constante n'est plus réaliste lorsque le paramètre d'impact  $b_0$  est inférieur au diamètre cinétique  $\sigma$ . Dans le cas présent, pour toutes les raies (rotation, inversion et rotation-inversion), le diamètre de collision optique  $b_0$  est plus petit que le diamètre cinétique :  $\sigma = 3 \text{ \AA}$  ( $2,4 \text{ \AA} \lesssim b_0 \lesssim 2,7 \text{ \AA}$ ). Il sera donc nécessaire de reprendre les calculs correspondants en introduisant le modèle de trajectoire présenté au §. I.4 et en tenant compte, éventuellement, des transferts d'énergie entre les degrés de liberté de rotation et de translation relative des deux molécules.

Cependant, on rappellera que le même problème se pose pour la plupart des raies dans le cas des interactions molécule linéaire-atome et que, toutefois, l'ordre de grandeur numérique des largeurs de raies est respecté (cf. GIRAUD(1970)). En outre, les calculs antérieurs (LEGAN (1965)) relatifs aux couples  $\text{NH}_3$ -He, ont été effectués avec cette même hypothèse et en décrivant l'interaction binaire par un potentiel beaucoup moins évolué que celui que nous avons proposé. En l'absence momentanée de calculs plus crédibles, nous reportons ici les résultats numériques obtenus dans ce cas. En raison, d'autre part, de l'intérêt astrophysique particulier présenté par l'interaction  $\text{HH}_3$ -He, les calculs des largeurs de raies ont été effectués à la pression  $P = 1 \text{ atm.}$  et à la température  $T = 150^\circ\text{K}$ , ce choix nous ayant été suggéré par D. GAUTIER (1971) parce qu'il correspond à des conditions réalistes dans l'atmosphère de Jupiter. Les résultats correspondants figurent dans les tableaux AC.II et AC.III. De plus, quelques valeurs spécifiques des largeurs des raies d'inversion à  $300^\circ\text{K}$  ont été reportées dans le tableau AC.IV

à titre de comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles. On peut dire que les résultats théoriques et expérimentaux sont cohérents. Toutefois, on notera que les valeurs expérimentales sont assez dispersées et que, d'une manière générale, les valeurs calculées sont excessives. Ceci est d'ailleurs en relation directe avec la mauvaise description de la trajectoire, la théorie d'ANDERSON donnant dans ce cas, des résultats trop grands.

TABLEAU AC.II

$(\Delta\nu)_{1/2}$  (in  $\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ) pour les raies de rotation pure de  $\text{NH}_3$  perturbé par He.

| Etat rotationnel initial | a     | b     | c     |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| $j_i = 0$ (*)            | 0.039 | 0.046 | 0.054 |
| 1                        | 0.041 | 0.050 | 0.058 |
| 2                        | 0.042 | 0.051 | 0.059 |
| 3                        | 0.041 | 0.049 | 0.056 |
| 4                        | 0.039 | 0.047 | 0.054 |
| 5                        | 0.039 | 0.047 | 0.054 |
| 6                        | 0.039 | 0.047 | 0.054 |
| 7                        | 0.039 | 0.047 | 0.055 |
| 8                        | 0.039 | 0.047 | 0.055 |
| 9                        | 0.039 | 0.048 | 0.055 |
| 10                       | 0.039 | 0.048 | 0.055 |

\*

La valeur expérimentale correspondante (à  $T = 300^\circ\text{K}$ ) est  $0.031 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  (VARANASI (1972))

a Largeurs calculées avec  $C_6 = \frac{3}{2} \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \alpha_1 \alpha_2$

b Largeurs calculées avec  $C_6 = 4\epsilon\sigma^6$

c Largeurs calculées avec la valeur de  $C_6$  obtenue au § II.2.3.

TABLEAU AC.III

$(\nu_1)_{1/2}$  ( $\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ) (\*) pour les raies  
d'inversion de  $\text{NH}_3$  perturbé par He

| Etat<br>rotationnel<br>initial | $k_1 = 1$ | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     |
|--------------------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1                              | 0.0431    |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 2                              | 0.0425    | 0.0446 |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 3                              | 0.0427    | 0.0417 | 0.0418 |        |        |        |        |        |        |        |
| 4                              | 0.0414    | 0.0419 | 0.0394 | 0.0396 |        |        |        |        |        |        |
| 5                              | 0.0402    | 0.0409 | 0.0397 | 0.0377 | 0.0385 |        |        |        |        |        |
| 6                              | 0.0396    | 0.0398 | 0.0389 | 0.0378 | 0.0369 | 0.0380 |        |        |        |        |
| 7                              | 0.0394    | 0.0391 | 0.0377 | 0.0369 | 0.0368 | 0.0366 | 0.0376 |        |        |        |
| 8                              | 0.0394    | 0.0388 | 0.0368 | 0.0355 | 0.0358 | 0.0363 | 0.0365 | 0.0374 |        |        |
| 9                              | 0.0394    | 0.0387 | 0.0364 | 0.0343 | 0.0341 | 0.0353 | 0.0361 | 0.0364 | 0.0372 |        |
| 10                             | 0.0394    | 0.0387 | 0.0362 | 0.0336 | 0.0326 | 0.0336 | 0.0351 | 0.0360 | 0.0363 | 0.0371 |

(\*) Ces largeurs sont calculées avec  $C_6 = \frac{3}{2} \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \alpha_1 \alpha_2$

TABLEAU AC.IV

$(\Delta\nu)_{1/2}$  (in  $\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ) pour quelques raies  
d'inversion de  $\text{NH}_3$  perturbé par He à  $T = 300^\circ\text{K}$

| Transition<br>j,k | a                             | b     | c     |
|-------------------|-------------------------------|-------|-------|
| 1.1               | 0.046                         | -     | 0.057 |
| 2.1               | 0.013 ; 0.020                 | -     | 0.057 |
| 2.2               | 0.035                         | -     | 0.058 |
| 3.3               | 0.023 ; 0.028 ; 0.033 ; 0.045 | 0.026 | 0.055 |
| 4.4               | 0.028 ; 0.036 ; 0.049         | 0.023 | 0.052 |
| 5.5               | 0.023                         | -     | 0.050 |
| 6.6               | 0.020 ; 0.043 ; 0.056         | 0.023 | 0.049 |
| 8.7               | 0.030 ; 0.039                 | -     | 0.047 |

a - Largeurs expérimentales MURPHY (1969)

b - Largeurs expérimentales LEGAN (1965)

c - Largeurs calculées avec  $C_6 = \frac{3}{2} \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \alpha_1 \alpha_2$

*Détail des calculs relatifs aux interactions CO-CO,  
CO-N<sub>2</sub>, CO-O<sub>2</sub> et CO-NO.*

1 - Expression des fonctions F en termes d'harmoniques sphériques.

$$F_1 = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_1^{-1}(1) Y_0^0(2) + Y_1^1(1) Y_0^0(2))$$

$$F_2 = -Y_1^0(1) Y_0^0(2)$$

$$F_3 = -\frac{3}{2} Y_2^0(1) Y_0^0(2) - \frac{\sqrt{6}}{4} (Y_2^{-2}(1) Y_0^0(2) + Y_2^2(1) Y_0^0(2))$$

$$F_4 = \frac{i\sqrt{6}}{4} (Y_2^{-1}(1) Y_0^0(2) + Y_2^1(1) Y_0^0(2))$$

$$F_5 = Y_2^0(1) Y_0^0(2)$$

$$F_3' = -\frac{7}{13} (Y_1^{-1}(1) Y_1^{-1}(2) + Y_1^{-1}(1) Y_1^1(2) + 2 Y_1^0(1) Y_1^0(2) \\ + Y_1^1(1) Y_1^{-1}(2) + Y_1^1(1) Y_1^1(2))$$

$$F_4' = \frac{7i}{13\sqrt{2}} (Y_1^{-1}(1) Y_1^0(2) + Y_1^0(1) Y_1^{-1}(2) + Y_1^0(1) Y_1^1(2) + Y_1^1(1) Y_1^0(2))$$

$$F_5' = \frac{1}{13} (Y_1^{-1}(1) Y_1^1(2) + 13 Y_1^0(1) Y_1^0(2) + Y_1^1(1) Y_1^{-1}(2))$$

$$F_6 = \frac{5i\sqrt{3}}{4} (Y_3^{-1}(1) Y_0^0(2) + Y_3^1(1) Y_0^0(2)) + \frac{i\sqrt{5}}{4} (Y_3^{-3}(1) Y_0^0(2) + Y_3^3(1) Y_0^0(2))$$

$$F_7 = -\sqrt{\frac{15}{8}} (Y_3^{-2}(1) Y_0^0(2) + Y_3^2(1) Y_0^0(2)) - \frac{5}{2} Y_3^0(1) Y_0^0(2)$$

$$F_8 = -i\sqrt{3} (Y_3^{-1}(1) Y_0^0(2) + Y_3^1(1) Y_0^0(2))$$

$$F_9 = \sqrt{\frac{15}{8}} (Y_3^{-2}(1) Y_0^0(2) + Y_3^2(1) Y_0^0(2)) + \frac{3}{2} Y_3^0(1) Y_0^0(2)$$

$$F_8' = F_1$$

$$F_9' = F_2$$

$$F_6'' = \frac{2i\sqrt{3}}{7} (\gamma_2^{-2}(1) \gamma_1^{-1}(2) + \gamma_2^2(1) \gamma_1^1(2) + \gamma_2^{-2}(1) \gamma_1^1(2) + \gamma_2^2(1) \gamma_1^{-1}(2)) \\ + \frac{4i\sqrt{6}}{7} (\gamma_2^{-1}(1) \gamma_1^0(2) + \gamma_2^1(1) \gamma_1^0(2)) + \frac{12i}{7\sqrt{2}} (\gamma_2^0(1) \gamma_1^{-1}(2) + \gamma_2^0(1) \gamma_1^1(2))$$

$$F_7'' = -\frac{2\sqrt{6}}{7} (\gamma_2^{-2}(1) \gamma_1^0(2) + \gamma_2^2(1) \gamma_1^0(2)) - \frac{4\sqrt{3}}{7} (\gamma_2^{-1}(1) \gamma_1^{-1}(2) + \gamma_2^1(1) \gamma_1^1(2) \\ + \gamma_2^{-1}(1) \gamma_1^1(2) + \gamma_2^1(1) \gamma_1^{-1}(2)) - \frac{12}{7} \gamma_2^0(1) \gamma_1^0(2)$$

$$F_8'' = -\frac{i\sqrt{3}}{14} (\gamma_2^{-2}(1) \gamma_1^1(2) + \gamma_2^2(1) \gamma_1^{-1}(2)) - \frac{15i\sqrt{6}}{28} (\gamma_2^{-1}(1) \gamma_1^0(2) + \gamma_2^1(1) \gamma_1^0(2)) \\ - \frac{17i}{14\sqrt{8}} (\gamma_2^0(1) \gamma_1^{-1}(2) + \gamma_2^0(1) \gamma_1^1(2))$$

$$F_9'' = \frac{2\sqrt{6}}{7} (\gamma_2^{-2}(1) \gamma_1^0(2) + \gamma_2^2(1) \gamma_1^0(2)) + \frac{4\sqrt{3}}{7} (\gamma_2^{-1}(1) \gamma_2^{-1}(2) + \gamma_2^1(1) \gamma_1^1(2)) \\ + \frac{\sqrt{3}}{2} (\gamma_2^{-1}(1) \gamma_1^1(2) + \gamma_2^1(1) \gamma_1^{-1}(2)) + \frac{5}{7} \gamma_2^0(1) \gamma_1^0(2)$$

$$F_6''' = \frac{2i\sqrt{3}}{7} (\gamma_1^{-1}(1) \gamma_2^{-2}(2) + \gamma_1^1(1) \gamma_2^2(2) + \gamma_1^1(1) \gamma_2^{-2}(2) + \gamma_1^{-1}(1) \gamma_2^2(2)) \\ + \frac{4i\sqrt{6}}{7} (\gamma_1^0(1) \gamma_2^{-1}(2) + \gamma_1^0(1) \gamma_2^1(2)) + \frac{12i}{7\sqrt{2}} (\gamma_1^{-1}(1) \gamma_2^0(2) + \gamma_1^1(1) \gamma_2^0(2))$$

$$F_7''' = -\frac{2\sqrt{6}}{7} (\gamma_1^0(1) \gamma_2^{-2}(2) + \gamma_1^0(1) \gamma_2^2(2)) - \frac{4\sqrt{3}}{7} (\gamma_1^{-1}(1) \gamma_2^{-1}(2) + \gamma_1^1(1) \gamma_2^1(2) \\ + \gamma_1^1(1) \gamma_2^{-1}(2) + \gamma_1^{-1}(1) \gamma_2^1(2)) - \frac{12}{7} \gamma_1^0(1) \gamma_2^0(2)$$

$$F_8''' = -\frac{i\sqrt{3}}{14} (\gamma_1^1(1) \gamma_2^{-2}(2) + \gamma_1^{-1}(1) \gamma_2^2(2)) - \frac{15i\sqrt{6}}{28} (\gamma_1^0(1) \gamma_2^{-1}(2) + \gamma_1^0(1) \gamma_2^1(2)) \\ - \frac{17i}{14\sqrt{2}} (\gamma_1^{-1}(1) \gamma_2^0(2) + \gamma_1^1(1) \gamma_2^0(2))$$

$$F_9'' = \frac{2\sqrt{6}}{7} (\gamma_1^0(1) \gamma_2^{-2}(2) + \gamma_1^0(1) \gamma_2^2(2)) + \frac{4\sqrt{3}}{7} (\gamma_1^{-1}(1) \gamma_2^{-1}(2) + \gamma_1^1(1) \gamma_2^1(2)) \\ + \frac{\sqrt{3}}{2} (\gamma_1^1(1) \gamma_2^{-1}(2) + \gamma_1^{-1}(1) \gamma_2^1(2) + \frac{5}{7} \gamma_1^0(1) \gamma_2^0(2))$$

## 2 - Evaluation des intégrales G

Elles sont toutes du type :

$$I_{n,p,q} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \frac{\sin^p \psi \cos^q \psi}{r^n}$$

En effectuant les changements de variables suivants :

$$k = \omega \frac{b}{v} \quad z = \frac{vt}{b} \quad r = \sqrt{b^2 + v^2 t^2}$$

$$\sin \psi = \frac{vt}{r} \quad \cos \psi = \frac{b}{r} \quad ,$$

on se ramène à des intégrales du type :

$$I_{n,p,q} = \frac{1}{v b^{n-1}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{ikz} z^p}{(1+z^2)^{(n+p+q)/2}} dz$$

Dans tous les cas étudiés  $n+p+q = 2n'$  est pair, et, par application de la méthode des résidus, on aboutit à l'expression analytique suivante :

$$I_{n,p,q} = \frac{1}{v b^{n-1}} \frac{2i\pi}{(n'-1)!} \frac{d^{n'-1}}{dz^{n'-1}} \left\{ \frac{e^{ikz} z^p}{(z+i)^{n'}} \right\}_{z=i} \\ = \frac{1}{v b^{n-1}} j_{n',p}$$

avec :  $j_{n',1} = -i \frac{\partial j_{n',0}}{\partial k}$

$$j_{n',2} = - \frac{\partial^2 j_{n',0}}{\partial k^2}$$

$$j_{n'_3} = i \frac{\partial^3 j_{n'_3,0}}{\partial k^3}$$

On obtient donc les expressions suivantes des intégrales G :

$$G_1 = \frac{1}{vb^{12}} j_{7,1} \quad ; \quad G_2 = \frac{1}{vb^{12}} j_{7,0} \quad ;$$

$$G'_1 = \frac{1}{vb^6} j_{4,1} \quad ; \quad G'_2 = \frac{1}{vb^6} j_{4,0} \quad ;$$

$$G_3 = \frac{1}{vb^{13}} j_{8,2} \quad ; \quad G_4 = \frac{2}{vb^{13}} j_{8,1} \quad ;$$

$$G_5 = \frac{1}{vb^{13}} j_{7,0} \quad ; \quad G'_3 = \frac{1}{vb^7} j_{5,2} \quad ;$$

$$G'_4 = \frac{2}{vb^7} j_{5,1} \quad ; \quad G'_5 = \frac{1}{vb^7} j_{4,0} \quad ;$$

$$G_6 = \frac{1}{vb^{14}} j_{9,3} \quad ; \quad G_7 = \frac{1}{vb^{14}} j_{9,0} \quad ;$$

$$G_8 = \frac{1}{vb^{14}} j_{8,1} \quad ; \quad G_9 = \frac{1}{vb^{14}} j_{8,0} \quad ;$$

$$G'_6 = \frac{1}{vb^8} j_{6,3} \quad ; \quad G'_7 = \frac{1}{vb^8} j_{6,0} \quad ;$$

$$G'_8 = \frac{1}{vb^8} j_{5,1} \quad ; \quad G'_9 = \frac{1}{vb^8} j_{5,0} \quad .$$

avec :

$$j_{4,0} = \frac{\pi}{3! 2^3} e^{-k} (k^3 + 6 k^2 + 15 k + 15)$$

$$j_{5,0} = \frac{\pi}{4! 2^4} e^{-k} (k^4 + 10 k^3 + 45 k^2 + 105 k + 105)$$

$$j_{6,0} = \frac{\pi}{5! 2^5} e^{-k} (k^5 + 15 k^4 + 105 k^3 + 420 k^2 + 945 k + 945)$$

$$j_{7,0} = \frac{\pi}{6! 2^6} e^{-k} (k^6 + 21 k^5 + 210 k^4 + 1260 k^3 + 4725 k^2 + 10395 k + 10395)$$

$$j_{8,0} = \frac{\pi}{7! 2^7} e^{-k} (k^7 + 28 k^6 + 278 k^5 + 3150 k^4 + 17325 k^3 + 62370 k^2 + 135135 k + 135135)$$

$$j_{9,0} = \frac{\pi}{8! 2^8} e^{-k} (k^8 + 36 k^7 + 630 k^6 + 6930 k^5 + 51975 k^4 + 289575 k^3 + 1081080 k^2 + 2027025 k + 2027025)$$

### 3 - Différentes contributions à la fonction d'interruption $S_2(b)$

#### a - Contributions du potentiel atome-atome

$l_1 l_2 S_2(b)_\beta^\alpha$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  étant les puissances de  $r^{-1}$  intervenant dans le terme concerné.

S'il s'agit d'un terme direct :  $\alpha = \beta$ , et

s'il s'agit d'un terme croisé :  $\alpha \neq \beta$ .

$$^{10}S_2(b)_7^7 = \frac{225}{(3!)^2 2^{11}} \left( \sum_{i,j} \frac{1_{E10}^{00} e_{ij}}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{12}} \left\{ \sum_{j,i} C_{j,i}^{(1)}(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{10}S_2(b)_{13}^{13} = \frac{108056025}{(6!)^2 2^{17}} \left( \sum_{i,j} \frac{1_{D10}^{00} d_{ij}}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{24}} \left\{ \sum_{j,i} C_{j,i}^{(1)} {}^{10}g_{13}^{13}(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{10}S_2(b)_{13}^7 = \frac{-155925}{3! 6! 2^{13}} \left( \sum_{i,j} \frac{1_{D10}^{00} 1_{E10}^{00} d_{ij} e_{ij}}{\hbar v} \right) \frac{1}{b^{18}} \left\{ \sum_{j,i} C_{j,i}^{(1)} {}^{10}g_{13}^7(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{20}S_2(b)_8^8 = \frac{9 \ 675}{(4!)^2 2^{13}} \left( \sum_{i,j} \frac{2_{E20}^{00} e_{ij}}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{14}} \left\{ \sum_{j,i} C_{j,i}^{(2)} {}^{20}g_8^8(k) + (i \rightarrow f) + D \right\}$$

$$^{20}S_2(b)_{14}^{14} = \frac{1.696 \ 10^{10}}{(7!)^2 2^{19}} \left( \sum_{i,j} \frac{2_{D20}^{00} d_{ij}}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{26}} \left\{ \sum_{j,i} C_{j,i}^{(2)} {}^{20}g_{14}^{14}(k) + (i \rightarrow f) + D \right\}$$

$$^{20}S_2(b)_{14}^8 = \frac{-12785850}{4! 7! 2^{15}} \left( \sum_{ij} \frac{D_{20}^{200} E_{20}^{200} d_{ij} e_{ij}}{(\hbar v)^2} \right) \left\{ \sum_{j_i} C_{j_i}^{(2)} {}^{20}g_{14}^8(k) + (i \rightarrow f) + D \right\}$$

$$^{11}S_2(b)_8^8 = \frac{532800}{(4!)^2 2^{13} \times 49} \left( \sum_{ij} \frac{E_{11}^{200} e_{ij}}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{14}} \left\{ \sum_{j_i} C_{j_i}^{(1)} C_{j_2}^{(1)} {}^{11}g_8^8(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{11}S_2(b)_{14}^{14} = \frac{3.082 \cdot 10^{12}}{(7!)^2 2^{19} \times 169} \left( \sum_{ij} \frac{D_{11}^{200} d_{ij}}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{26}} \left\{ \sum_{j_i} C_{j_i}^{(1)} C_{j_2}^{(1)} {}^{11}g_{14}^{14}(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{11}S_2(b)_{14}^8 = \frac{-1278585000}{4! 7! 2^{15} \times 91} \left( \sum_{ij} \frac{D_{11}^{200} E_{11}^{200} d_{ij} e_{ij}}{(\hbar v)^2} \right) \frac{1}{b^{20}} \left\{ \sum_{j_i} C_{j_i}^{(1)} C_{j_2}^{(1)} {}^{11}g_{14}^8(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{10}S_2(b)_9^9 = \frac{11025}{(4!)^2 2^{13}} \left( \sum_{ij} \frac{E_{10}^{300} e_{ij}}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{16}} \left\{ \sum_{j_i} C_{j_i}^{(1)} {}^{10}g_9^9(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{10}S_2(b)_{15}^{15} = \frac{1.826 \cdot 10^{10}}{(7!)^2 2^{19}} \left( \sum_{ij} \frac{D_{10}^{300} d_{ij}}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{28}} \left\{ \sum_{j_i} C_{j_i}^{(1)} {}^{10}g_{15}^{15}(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{10}S_2(b)_{15}^9 = \frac{-14189175}{4! 7! 2^{15}} \left( \sum_{ij} \frac{D_{10}^{300} E_{10}^{300} d_{ij} e_{ij}}{(\hbar v)^2} \right) \frac{1}{b^{22}} \left\{ \sum_{j_i} C_{j_i}^{(1)} {}^{10}g_{15}^9(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{10}S_2(b)_{13}^9 = \frac{-1091475}{4! 6! 2^{14}} \left( \sum_{ij} \frac{D_{10}^{100} E_{10}^{300} d_{ij} e_{ij}}{(\hbar v)^2} \right) \frac{1}{b^{20}} \left\{ \sum_{j_i} C_{j_i}^{(1)} {}^{10}g_{13}^9(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{10}S_2(b)_9^7 = \frac{1575}{3! 4! 2^{11}} \left( \sum_{ij} \frac{E_{00}^{100} E_{10}^{300} e_{ij}^2}{(\hbar v)^2} \right) \frac{1}{b^{14}} \left\{ \sum_{j_i} C_{j_i}^{(1)} {}^{10}g_9^7(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{10}S_2(b)_{15}^7 = \frac{-2027025}{3! 7! 2^{14}} \left( \sum_{ij} \frac{D_{10}^{300} E_{10}^{100} d_{ij} e_{ij}}{(\hbar v)^2} \right) \frac{1}{b^{20}} \left\{ \sum_{j_i} C_{j_i}^{(1)} {}^{10}g_{15}^7(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{10}S_2(b)_{15}^{13} = \frac{1404728325}{6! 7! 2^{17}} \left( \sum_{ij} \frac{{}^1D_{10} {}^3D_{10} d_{ij}^2}{(\hbar v)^2} \right) \frac{1}{b^{26}} \left\{ \sum_{j_i} C_{j_i}^{(1)} {}^{10}g_{15}^{13}(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{30}S_2(b)_9^9 = \frac{661500}{(5!)^2 2^{15}} \left( \sum_{ij} \frac{{}^3E_{30} e_{ij}}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{16}} \left\{ \sum_{j_i} C_{j_i}^{(3)} {}^{30}g_9^9(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{30}S_2(b)_{15}^{15} = \frac{3.4 \cdot 10^{12}}{(8!)^2 2^{21}} \left( \sum_{ij} \frac{{}^3D_{30} d_{ij}}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{28}} \left\{ \sum_{j_i} C_{j_i}^{(3)} {}^{30}g_{15}^{15}(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{30}S_2(b)_{15}^9 = \frac{-297972675}{4! 8! 2^{17}} \left( \sum_{ij} \frac{{}^3D_{30} {}^3E_{30} d_{ij} e_{ij}}{(\hbar v)^2} \right) \frac{1}{b^{22}} \left\{ \sum_{j_i} C_{j_i}^{(3)} {}^{30}g_{15}^9(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{21}S_2(b)_9^9 = \frac{5 \cdot 5071500}{(5!)^2 2^{20}} \left( \sum_{ij} \frac{{}^3E_{21} e_{ij}}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{16}} \left\{ \sum_{j_1, j_2} C_{j_1}^{(2)} C_{j_2}^{(1)} {}^{21}g_9^9(k) + (i \rightarrow f) + \right.$$

$$\left. D \sum_{j_2} C_{j_2}^{(1)} {}^{21}g_9^9(k) \right\}$$

$$^{21}S_2(b)_{15}^{15} = \frac{3.7410^{14}}{(8!)^2 2^{22} 49} \left( \sum_{ij} \frac{{}^3D_{21} d_{ij}}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{28}} \left\{ \sum_{j_1, j_2} C_{j_1}^{(2)} C_{j_2}^{(1)} {}^{21}g_{15}^{15}(k) + (i \rightarrow f) + \right.$$

$$\left. D \sum_{j_2} C_{j_2}^{(1)} {}^{21}g_{15}^{15}(k) \right\}$$

$$^{21}S_2(b)_{15}^9 = \frac{-1.93 \cdot 10^{11}}{5! 8! 2^{17} 112} \left( \sum_{ij} \frac{{}^3D_{21} {}^3E_{21} d_{ij} e_{ij}}{(\hbar v)^2} \right) \frac{1}{b^{22}} \left\{ \sum_{j_1, j_2} C_{j_1}^{(2)} C_{j_2}^{(1)} {}^{21}g_{15}^9(k) \right.$$

$$\left. + (i \rightarrow f) + D \sum_{j_2} C_{j_2}^{(1)} g_{15}^9(k) \right\}$$

$$^{12}S_2(b)_9^9 = \frac{5.5071500}{(5!)^2 2^{20}} \left( \sum_{ij} \frac{3E_{12} e_{ij}}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{16}} \left\{ \sum_{j_1' j_2'} C_{j_1'}^{(1)} C_{j_2'}^{(2)} {}^{21}g_9^9(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{13}S_2(b)_{15}^{15} = \frac{3.74 \cdot 10^{14}}{(8!)^2 2^{22} \times 49} \left( \sum_{ij} \frac{3D_{12}^{00} d_{ij}}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{28}} \left\{ \sum_{j_1' j_2'} C_{j_1'}^{(1)} C_{j_2'}^{(2)} {}^{12}g_{15}^{15}(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$

$$^{12}S_2(b)_{15}^9 = \frac{-1.9310^{11}}{5! 8! 2^{17} 112} \left( \sum_{ij} \frac{3D_{12}^{00} 3E_{12}^{00} d_{ij} e_{ij}}{(\hbar v)^2} \right) \frac{1}{b^{22}} \sum_{j_1' j_2'} C_{j_1'}^{(1)} C_{j_2'}^{(2)} {}^{12}S_{15}^{15}(k) + (i \rightarrow f)$$

b - Contributions électrostatiques

$$^{11}S_2(b)_{\mu_1 \mu_2}^{\mu_1 \mu_2} = \frac{4}{9} \left\{ \frac{\mu_1 \mu_2}{\hbar v} \right\}^2 \frac{1}{b^4} P_1(k)$$

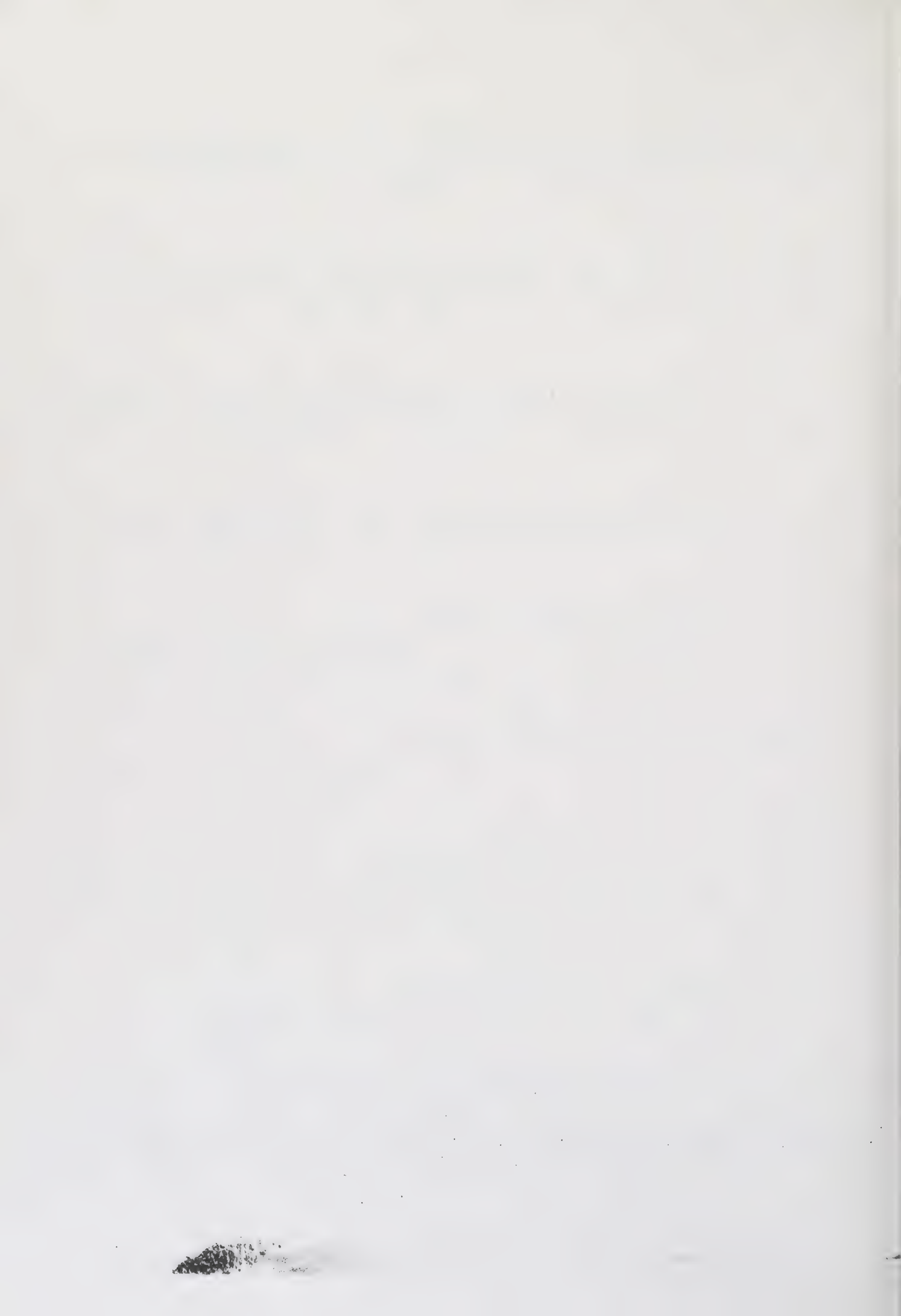
$$^{12}S_2(b)_{\mu_1 \theta_2}^{\mu_1 \theta_2} = \frac{16}{45} \left\{ \frac{\mu_1 \theta_2}{\hbar v} \right\}^2 \frac{1}{b^6} P_2(k)$$

$$^{22}S_2(b)_{\theta_1 \theta_2}^{\theta_1 \theta_2} = \frac{16}{25} \left\{ \frac{\theta_1 \theta_2}{\hbar v} \right\}^2 \frac{1}{b^8} P_{2E}(k)$$

$$^{21}S_2(b)_{\mu_2 \theta_1}^{\mu_2 \theta_1} = \frac{16}{45} \left\{ \frac{\mu_2 \theta_1}{\hbar v} \right\}^2 \frac{1}{b^6} P_{D2}(k)$$

c - Contributions croisées dispersion-électrostatiques

$$^{11}S_2(b)_{\mu_1 \mu_2}^8 = \frac{5\mu_1 \mu_2}{4! 2^2} \left( \sum_{i,j} \frac{2E_{11}^{00} e_{ij}}{(\hbar v)^2} \right) \frac{1}{b^9} \left\{ \sum_{j_1' j_2'} C_{j_2'}^{(1)} {}^{11}f_{\mu_1 \mu_2}^8(k) + (i \rightarrow f) \right\}$$



4 - Expressions des fonctions  $g(k)$  et  $f(k)$

$$10 \ g_7^{(k)} = \frac{e^{-2k}}{225} \{2 k^6 + 18 k^5 + 81 k^4 + 228 k^3 + 414 k^2 + 450 k + 225\}$$

$$10 \ g_{13}^{(k)} = \frac{e^{-2k}}{108056025} \{2k^{12} + 72 k^{11} + 1296 k^{10} + 15330 k^9 + 131985 k^8 + 866880 k^7 + 4432680 k^6 + 17701740 k^5 + 54573750 k^4 + 126214200 k^3 + 207181800 k^2 + 216112050 k + 108056025\}$$

$$10 \ g_{13}^{(k)} = \frac{e^{-2k}}{155925} \{2 k^9 + 45 k^8 + 504 k^7 + 3630 k^6 + 18270 k^5 + 65835 k^4 + 168210 k^3 + 292005 k^2 + 311850 k + 155925\}$$

$$20 \ g_8^{(k)} = \frac{e^{-2k}}{9675} \{6k^8 + 72 k^7 + 448 k^6 + 1848 k^5 + 5484 k^4 + 12000 k^3 + 18900 k^2 + 19350 k + 9675\}$$

$$20 \ g_{14}^{(k)} = \frac{e^{-2k}}{1.696 \ 10^{10}} \{6k^{14} + 252 k^{13} + 5341 k^{12} + 75264 k^{11} + 784392 k^{10} + 6376860 k^9 + 41625990 k^8 + 221368140 k^7 + 962707410 k^6 + 3.47 \ 10^{10} k^5 + 959 \ 10^{10} k^4 + 2.09 \ 10^{10} k^3 + 3.307 \ 10^{10} k^2 + 3.392 \ 10^{10} k + 1.696 \ 10^{10}\}$$

$$20 \ g_8^{(k)} = \frac{e^{-2k}}{532800} \{256 k^8 + 3072 k^7 + 19648 k^6 + 85248 k^5 + 269184 k^4 + 624000 k^3 + 1022400 k^2 + 1065600 k + 532800\}$$

$$11 \ g_{14}^{(k)} = \frac{e^{-2k}}{3.082 \ 10^{12}} \{718 k^{14} + 30912 k^{13} + 675892 k^{12} + 9884784 k^{11} + 107450952 k^{10} + 914233320 k^9 + 6253446780 k^8 + 3.48 \ 10^{10} k^7 + 1.578 \ 10^{11} k^6 + 5.778 \ 10^{11} k^5 + 1.677 \ 10^{12} k^4 + 3.725 \ 10^{12} k^3\}$$

$$+ 5.972 \cdot 10^{12} k^2 + 6.163 \cdot 10^{12} k + 3.082 \cdot 10^{12}\}$$

$${}_{11}g_{14}^8(k) = \frac{e^{-2k}}{1278585000} \{424 k^{11} + 11664 k^{10} + 163864 k^9 + 1529448 k^8 + 10417824 k^7 + 53904480 k^6 + 214865280 k^5 + 657074880 k^4 + 1506375360 k^3 + 2457967680 k^2 + 2557170000 k + 1278585000\}$$

$${}_{10}g_9^9(k) = \frac{e^{-2k}}{11025} \{2 k^8 + 32 k^7 + 256 k^6 + 1320 k^5 + 4740 k^4 + 12000 k^3 + 20700 k^2 + 22050 k + 11025\}$$

$${}_{10}g_{15}^{15}(k) = \frac{e^{-2k}}{1.826 \cdot 10^{10}} \{2k^{14} + 98 k^{13} + 2401 k^{12} + 38808 k^{11} + 460404 k^{10} + 4224780 k^9 + 30812670 k^8 + 180846540 k^7 + 855703170 k^6 + 3239061210 k^5 + 963008392 k^4 + 2.176 \cdot 10^{10} k^3 + 3.523 \cdot 10^{10} k^2 + 3.652 \cdot 10^{10} k + 1.826 \cdot 10^{10}\}$$

$${}_{10}g_{15}^9(k) = \frac{e^{-2k}}{14189175} \{2 k^{11} + 65 k^{10} + 1054 k^9 + 11145 k^8 + 84630 k^7 + 480795 k^6 + 2071440 k^5 + 67321180 k^4 + 16112250 k^3 + 26975025 k^2 + 28278350 k + 14189175\}$$

$${}_{10}g_{13}^9(k) = \frac{e^{-2k}}{1091475} \{2 k^{10} + 52 k^9 + 675 k^8 + 5700 k^7 + 34350 k^6 + 153090 k^5 + 507465 k^4 + 1228500 k^3 + 2069550 k^2 + 2182950 k + 1091475\}$$

$${}_{10}g_7^7(k) = \frac{e^{-2k}}{1575} \{2 k^7 + 25 k^6 + 156 k^5 + 618 k^4 + 1650 k^3 + 2925 k^2 + 3150 k + 1575\}$$

$$10 \ g_{15}^7(k) = \frac{e^{-2k}}{2027025} \{2k^{10} + 58 k^9 + 837 k^8 + 7806 k^7 + 51450 k^6 + 247590 k^5 + 872235 k^4 + 2203740 k^3 + 3804570 k^2 + 4054050 k + 2027025\}$$

$$10 \ g_{15}^{13}(k) = \frac{e^{-2k}}{1404728325} \{2 k^{13} + 85 k^{12} + 1806 k^{11} + 25263 k^{10} + 258300 k^9 + 2029230 k^8 + 12549600 k^7 + 61625340 k^6 + 239449770 k^5 + 724838625 k^4 + 1656859050 k^3 + 2701400625 k^2 + 2809456650 k + 1404728325\}$$

$$30 \ g_9^9(k) = \frac{e^{-2k}}{66150} \{2 k^{10} + 30 k^9 + 240 k^8 + 1320 k^7 + 5460 k^6 + 17640 k^5 + 45000 k^4 + 89550 k^3 + 132975 k^2 + 132300 k + 66150\}$$

$$30 \ g_{15}^{15}(k) = \frac{e^{-2k}}{3.4 \ 10^{12}} \{20 k^{16} + 960 k^{15} + 23472 k^{14} + 385728 k^{13} + 4746336 k^{12} + 46202688 k^{11} + 367081334 k^{10} + 2423376634 k^9 + 1.343 \ 10^{10} k^8 + 6.257 \ 10^{10} k^7 + 2.46 \ 10^{11} k^6 + 7.947 \ 10^{11} k^5 + 2.108 \ 10^{12} k^4 + 4.362 \ 10^{12} k^3 + 6.54 \ 10^{12} k^2 + 6.8 \ 10^{12} k + 3.4 \ 10^{12}\}$$

$$30 \ g_{15}^9(k) = \frac{e^{-2k}}{297972675} \{4 k^{13} + 126 k^{12} + 2040 k^{11} + 22188 k^{10} + 179058 k^9 + 1123875 k^8 + 5619600 k^7 + 22639680 k^6 + 73653300 k^5 + 192003210 k^4 + 391683600 k^3 + 593138700 k^2 + 595945350 k + 297972675\}$$

$$21 \ g_9^9(k) = \frac{e^{-2k}}{5071500} \{120 k^{10} + 1800 k^9 + 14600 k^8 + 82400 k^7 + 353200 k^6 + 1190400 k^5 + 3174000 k^4 + 6573000 k^3 + 10048500 k^2 + 10143000 k + 5071500\}$$

$${}^{21}g_{15}^{15}(k) = \frac{e^{-2k}}{3.74 \cdot 10^{14}} \{ 1536 k^{16} + 74112 k^{15} + 1833856 k^{14} + 30682624 k^{13} + \\ 386392832 k^{12} + 3866688000 k^{11} + 3.170 \cdot 10^{10} k^{10} + \\ 2.166 \cdot 10^{11} k^9 + 1.244 \cdot 10^{12} k^8 + 6.02 \cdot 10^{12} k^7 + 2.437 \cdot 10^{13} k^6 + \\ 8.175 \cdot 10^{13} k^5 + 2.223 \cdot 10^{14} k^4 + 4.692 \cdot 10^{14} k^3 + 7.339 \cdot 10^{14} k^2 + \\ 7.49 \cdot 10^{14} k + 3.74 \cdot 10^{14} \}$$

$${}^{21}g_{15}^9(k) = \frac{e^{-2k}}{1.93 \cdot 10^{11}} \{ 1920 k^{13} + 60480 k^{12} + 986240 k^{11} + 11132732 k^{10} + \\ 89657920 k^9 + 578690400 k^8 + 2995305600 k^7 + 1.256 \cdot 10^{10} k^6 + \\ 4.265 \cdot 10^{10} k^5 + 1.159 \cdot 10^{11} k^4 + 2.447 \cdot 10^{11} k^3 + \\ 3.796 \cdot 10^{11} k^2 + 3.860 \cdot 10^{11} k + 1.930 \cdot 10^{11} \}$$

Pour l'explicitation des termes directs électrostatiques et des fonctions  $P_1(k)$ ,  $P_2(k)$ ,  $P_{3D}(k)$ ,  $P_{2D}(k)$ , on se reportera aux papiers de TSAO et CURNUTTE (1962) et de ROBERT (1969).

$${}^{11}f_{\mu_1\mu_2}^{8}(k) = \frac{e^{-k}}{105} \{ -K_1 (2k^6 + 15 k^5 + 44 k^4 + 69 k^3 + 75 k^2 + 75 k) \\ + K_2 (2k^6 + 12 k^5 + 42 k^4 + 90 k^3 + 90 k^2) \}$$

$${}^{11}f_{\mu_1\mu_2}^{14}(k) = \frac{e^{-k}}{135135} \{ -K_1 (2k^9 + 45 k^8 + 476 k^7 + 3066 k^6 + 13020 k^5 + \\ 37485 k^4 + 75600 k^3 + 114345 k^2 + 114345 k) \} \\ + K_2 (2 k^9 + 42 k^8 + 462 k^7 + 3360 k^6 + 17010 k^5 + \\ 58590 k^4 + 124740 k^3 + 124740 k^2) \}$$

$${}^{21}_{\mu_2\theta_1}f^9(k) = \frac{e^{-k}}{18900} \{ 50 K_1 (k^7 + 6 k^6 + 21 k^5 + 45 k^4 + 45 k^3) \\ - 10 K_2 (4 k^8 + 45 k^7 + 225 k^6 + 645 k^5 + 1170 k^4 + \\ 1575 k^3 + 1575 k^2) \\ + 20 K_3 (2 k^8 + 15 k^7 + 60 k^6 + 165 k^5 + 315 k^4 + \\ 315 k^3) \}$$

$${}^{21}_{21}f^{15}(k) = \frac{e^{-k}}{43243200} \{ 16 K_1 (5 k^{10} + 108 k^9 + 1218 k^8 + 9030 k^7 + \\ 46305 k^6 + 160650 k^5 + 343035 k^4 + 343035 k^3) \\ - 16 K_2 (4 k^{11} + 111 k^{10} + 1529 k^9 + 13454 k^8 + \\ 8240 k^7 + 364455 k^6 + 1188495 k^5 + 2900205 k^4 + \\ 5135130 k^3 + 5135130 k^2) + 64 K_3 (k^{11} + 24 k^{10} + \\ 294 k^9 + 2394 k^8 + 14175 k^7 + 62370 k^6 + 197505 k^5 + \\ 405405 k^4 + 405405 k^3) \}$$

(Les fonctions  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  intervenant dans ces dernières expressions sont explicitées dans le papier de TSAG et CURNUTTE (1962)).



REFERENCES RELATIVES AUX APPENDICES

- 
- D. GAUTIER (communication privée) ; Th. ENCRENAZ, D. GAUTIER, L. VAPILLON et J.P. VERDET, *Astron. and Astrophys.* 11, 431 (1971).
- M. GIRAUD, D. ROBERT et L. GALATRY, *J. Chem. Phys.* 53, 352 (1970).
- G. HERZBERG, *Molecular spectra and Molecular structure*, Van Nostrand, Princeton, New Jersey (1961).
- R.L. LEGAN, J.A. ROBERTS, E.A. RINEHART et C.C. LIN, *J. Chem. Phys.* 43, 4337 (1965).
- J.S. MURPHY et J.E. BOGGS, *J. Chem. Phys.* 50, 3320 (1969).
- D. ROBERT, M. GIRAUD et L. GALATRY, *J. Chem. Phys.* 51, 2192 (1969).
- D. ROBERT, séminaire effectué à la Faculté des Sciences de Besançon (1975).
- M.E. ROSE, *Elementary Theory of Angular Momentum*, John Wiley and Sons, fifth printing, Février 1967.
- C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, Mc Graw Hill, New York (1955).
- C.J. TSAO et B. CURNUTTE, *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer* 2, 41 (1962).
- P. VARANASI, *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*, 12, 1283 (1972).
- N. WRIGHT et H.M. RANDALL, *Phys. Rev.* 44, 391 (1933).

